CHLORESSIGSÄUREESTER DER CELLULOSE.

ZUR ACETYLIERUNG DER CELLULOSE.

Hermann RUDY.

Diss. MÜNCHEN. 1920

CHLORESSIGSÄUREESTER DER CELLULOSE.

ZUR ACETYLIERUNG DER CELLULOSE.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

(II.Sektion)

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

am 10.November 1928

von

Hermann RUDY

als Ilbesheim.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1928.

Berichterstatter: Geheimrat Professor Dr.H.WIELAND.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr.Richard KUHN im Chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich an dieser Stelle für seine stets liebenswürdige Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Herrn Geheimrat Professor Dr.R.WILLSTÄTTER und Herrn Geheimrat Professor Dr.H.WIELAND danke ich ergebenst für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547414_0055

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

I. TEIL: CHLORESSIGSÄUREESTER DER CELLULOSE.

THEORETISCHES.

A. Darstellung aus Cellulose und gechlorten Essigsäuren bezw. deren Derivaten.

1. Mit Säurechloriden 1
2. Mit Säuren 6
3. Mit Säureanhydriden 7
4. Vergleichende Versuche zur Darstellung von Chloressigsäureestern der Stärke 14

B. Darstellung durch nachträgliche Chlorierung des Celluloseacetats (Substitution) 15

1. Mit Aluminiumchlorid 15
2. Mit Phosphorpentachlorid.

a. Darstellung und Beschreibung ... 16
b. Verseifungsversuche 21

mit alkoholischem Ammoniak.
mit wässriger Lauge.
mit Natriumäthylat bezw. alkoh. Lauge.
mit Ammonnitrat-Ammoniak.
mit p-Toluolsulfosäure und abs. Alkohol.
mit methylalkoholischer Salzsäure.
mit 41 proz. Salzsäure.

c. Acetolysenversuche 24
d. Versuche zur Substitution des Chlors durch Wasserstoff 27

mit Aluminiumamalgam.
katalytisch mit Palladiumkohle und Wasserstoff.

e. Verhalten der Chloracetylcellulosen gegen basische Farbstoffe .. 28

3. Substitution mit Hilfe von elementarem Chlor 28
4. Chlorierung von Acetylstärke.

a. Darstellung und Eigenschaften .. 31
b. Verseifungsversuche 32

EXPERIMENTELLES 33

Seite

II. TEIL: ZUR ACETYLIERUNG DER CELLULOSE.

THEORETISCHES.

A. Sulfoessigsäure als Katalysator bei der Acetylierung 63

B. Kinetik der Sulfoessigsäurebildung aus Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure und ihre katalytische Beeinflussug durch Metallsalze 68

EXPERIMENTELLES 74

I. TEIL.

CHLORESSIGSÄUREESTER DER CELLULOSE.

THEORETISCHES.

Celluloseester organischer Säuren haben in neuerer Zeit ausgiebige Bearbeitung erfahren[1], zum grossen Teil wohl deshalb, weil die Celluloseacetate so sehr an Bedeutung gewonnen haben[2]. Man hat indessen bis jetzt noch keine Halogenfettsäureester dargestellt. Es schien mir daher wichtig zur Ausfüllung dieser Lücke beizutragen. Insbesondere die niedrigen Glieder der Reihe, die Ester der Mono-, Di- und Trichloressigsäure - Chlorameisensäureester dürften wohl schwer darstellbar sein - schienen mir im Vergleich mit der Acetylcellulose interessant zu sein. Dabei sollte neben den chemischen auch den physikalischen Eigenschaften - Fähigkeit zur Filmbildung usw. - genügende Beachtung geschenkt werden.

Zur Darstellung von Celluloseestern der gechlorten Essigsäure standen prinzipiell zwei Wege offen:

1. die direkte Darstellung aus Cellulose und Säure, bezw. Säurederivat, eine Methode, die ja allgemein zur Veresterung üblich ist,
2. die nachträgliche Einführung von Chlor in den Essigsäurerest der Acetylcellulose, also Substitution.

Was nun die direkte Darstellung betrifft, so lag es nahe zunächst die reaktionsfähigen Säurechloride auf die Cellulose einwirken zu lassen, hat man doch die ersten, einigermassen gute Acetate ebenfalls auf diese Weise gewonnen[3]. So stellte K.HESS auch in neuerer Zeit mit Hilfe

---

1) Näheres bei K.HESS, Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter.
2) siehe II.Teil dieser Arbeit.
3) GROSS u. BEVAN, D.R.P. 85 329 und 86 368.

von Acetylchlorid das sogen. Acetat A her[4]. Es zeigte sich aber bald, dass zwischen Acetylchlorid einerseits, Mono-, Di- und Trichloracetylchlorid andererseits ein grosser Unterschied bezüglich der Reaktionsfähigkeit gegenüber Cellulose besteht. Dass Chloracetylchlorid allein, d.h. ohne Zuhilfenahme eines Katalysators sehr langsam einwirkt, hat schon BARNETT[5] beobachtet, der anscheinend den ersten Versuch zur Darstellung von Chloracetylcellulosen unternommen hat und - wenigstens in einigen Fällen - eine geringe Veresterung erreicht zu haben scheint. In den meisten Versuchen, bei denen er äusserlich eine Reaktion feststellen konnte, reagierte das Chlorid indessen mit irgend einem anderen zugesetzten Mittel, aber nicht mit der Cellulose. So liess er in einem Falle Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Eisessig auf Baumwolle einwirken und glaubte damit eine Veresterung erreicht zu haben. In Wirklichkeit setzten sich aber Essigsäure und das Chlorid zu Monochloressigsäure und Acetylchlorid um. Erst dieses veresterte dann die Cellulose unter Bildung des Acetates. Darauf weisen schon die angegebenen Daten hin: Ausbeute von 130 % (bezogen auf Cellulose) und Chlorgehalt von 0.98 bis 2.94 %. Der geringe Chlorgehalt besagt indessen nicht viel; denn es ist bei der Darstellung von Acetylcellulosen mit Hilfe des Chlorides nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln möglich chlorfreie Produkte zu erhalten[6]. Ich habe zur Prüfung dieser Frage selbst ähnliche Versuche gemacht und immer schwach chlorhaltige Ester erhalten. Welcher Art die von BARNETT mit Chloracetylchlorid und Chloressigsäure erhaltenen Cellulosederivate sind, ist ungewiss. Wenn wirklich

---

4) K.HESS, WELTZIEN u. MESSMER, Ann. 435, 1 (1924).

5) L.BARNETT, Journ.of Soc.Chem.Ind. 40, 253 (1921).

6) Längere Erörterung, siehe K.HESS, Ann. 435, 44 (1924).

eine Veresterung eingetreten ist, so zeigt doch der geringe Chlorgehalt von 0,54 %, dass ihr keine grosse Bedeutung zukommen kann. In den mit dem gemischten Anhydrid der Essig- und der Chloressigsäure erhaltenen Produkten darf man nach meinen Beobachtungen wohl einen gemischten Ester annehmen, wenngleich auch die Beteiligung der Chloressigsäure gering zu sein scheint. Die von BARNETT angegebene Formel

$$(C_6H_7O_2)_4 \cdot (CH_3CO_2)_{11} \cdot (CH_2ClCO_2)$$

lässt erkennen, dass erst auf 11 Acetylreste ein Chloressigsäurerest trifft. In Gegenwart von konzentrierter Lauge stellte BARNETT eine heftige Reaktion zwischen dem Chlorid und der Cellulose fest. Auch diese ist nicht verwunderlich; denn sie spielt sich hauptsächlich zwischen Lauge und Chlorid ab. Eigene Versuche bestätigen diese Vermutung. Es gelang in keinem Falle einen Chloressigsäureester zu fassen. Dass die Cellulose bei diesem Prozess an Gewicht verliert und braun wird, ist leicht begreiflich (Einwirkung von Lauge bei höherer Temperatur) und spricht eher gegen als für eine Veresterung. Die Versuchsbedingungen lagen dagegen ziemlich günstig für die Bildung von Glykolsäureäthern[7]. Auch bei Anwendung von Pyridin und Chloracetylchlorid unter Zusatz von Benzol erhielt BARNETT nur Produkte mit einem Chlorgehalt von höchstens 2,99 %. Da auch HELFERICH[8] nach dieser Methode einen Chloracetylrest in seine Triphenylmethyl-cellulose eingeführt hat, kann dieses von BARNETT erhaltene Produkt wohl eine teilweise veresterte Cellulose darstellen. Ich selbst konnte trotz zahlreicher Versuche niemals eine Ver-

---

7) J.K.CHOWDHURY, Biochem.Z. 148, 76 (1924).
8) B.HELFERICH, B. 57, 587 (1924).

esterung feststellen. BARNETT setzte indessen auch bei diesen Versuchen mit Pyridin meistens Eisessig zu, wodurch die Reaktionen wiederum unübersichtlicher werden.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den wenigen angegebenen Versuchen mit Dichloracetylchlorid.

Wegen dieser Unsicherheit der BARNETT'schen Ergebnisse schien es mir wichtig die Frage systematisch zu untersuchen. Zunächst liess ich das Chlorid (ich spreche im folgenden der Einfachheit halber von e i n e m Chlorid, obwohl die Versuche mit jedem der drei Chloracetylchloride eigens ausgeführt wurden) auf reine, lufttrockene Watte bei Zimmertemperatur unter Schütteln einwirken, wie es K.HESS[4]) angibt. Zum Vergleich wurden auch Versuche mit Acetylchlorid angestellt. Während nun dieses die Watte bald angriff und innerhalb eines Tages unter Verbreitung und Auflösung acetylierte, blieb in dem erstgenannten Versuch die Watte auch während einiger Tage vollkommen intakt. Nach 5 Tagen hatten sich die Fasern etwas grau gefärbt, änderten dann aber im Verlauf einer Woche ihr Aussehen nicht mehr. Es trat selbst nach 4 Wochen noch keine Verbreiung ein. Die Aufarbeitung - Zersetzen des Chlorides mit Wasser, Abfiltrieren und Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Waschwasser (beilsteinprobe) - zeigte, dass absolut keine Veresterung stattgefunden hatte; denn die erhaltenen Fasern waren ganz chlorfrei[+]). Auch Zusatz von wasserfreiem Zinkchlorid und schwaches Erwärmen während einiger Stunden führten nicht zum Ziel. Bei zu hoher Temperatur (90°) trat vollkommene Zerstörung der Watte ein. Bei

---

[+]) Dass bei dieser Art der Aufarbeitung entstandene Chloressigsäureester nicht nachträglich in Glykolsäureester übergeführt oder gar verseift wurden, ist sicher; denn die später auf anderem Wege dargestellten Chloracetylcellulosen vertrugen diese Behandlung ohne weiteres.

Zugabe einer Spur konz. Schwefelsäure zeigte sich anfangs keine Veränderung der Fasern, doch trat nach einigen Tagen an manchen Stellen Dunkelfärbung auf, hervorgerufen durch lokalen Angriff der Schwefelsäure. Esterbildung trat indessen nicht ein. Es lag nun nahe die Pyridinanlagerungsverbindung des Chloracetylchlorids zu versuchen. Meistens wurde mit trockenem Benzol oder Chloroform verdünnt, um die sehr heftige Reaktion zwischen dem Pyridin und dem Säurechlorid zu mildern. Doch auch auf diesem Wege kam ich nicht zum Ziel. Weder durch längeres Stehen bei Zimmertemperatur, noch durch Erwärmen auf dem Wasserbad[9)], bei dem sich das Reaktionsgemisch ganz schwarz färbte und zum grössten Teil verharzte, konnte ich eine Veresterung durchführen. Vielleicht gelingt bei der Triphenylmethyl-cellulose von HELFERICH die Reaktion deshalb so leicht, weil das Ausgangsmaterial in Pyridin gelöst ist. Höhere Temperatur ist bei diesem Verfahren wohl aus dem Grund nicht günstig, weil sich Chloracetylchlorid möglicherweise wie Bromcyan verhält und den Pyridinring aufsprengt[10)]. Ich dachte nun noch daran, dass vielleicht die native Cellulose zu widerstandsfähig sei. Man findet derartige Angaben, dass eine gewisse Reaktion mit umgefällter Cellulose besser geht als mit nativer, in der Literatur sehr oft. Im Falle der sonst sehr reaktionsfähigen Säurechloride durfte man jedoch schon von Anfang an annehmen, dass dies nicht ausschlaggebend sein konnte. Ich wiederholte trotzdem die Versuche mit umgefällter Cellulose, dargestellt über das Xanthogenat nach HELFERICH[7)]. Wiederum mit negativem Ergebnis. Sodann griff ich zu einer sehr reaktionsfähigen „Hydrocellulose". Man kann nämlich durch Behandlung

---

9) V[illegible] von Acetylcellu-
[illegible] (1899).
[illegible]TEN, B.57, 1622
(1924).

mit konz. Ameisensäure (entweder bei gewöhnlicher oder bei höherer Temp.) die native Cellulose sehr reaktionsfähig machen[11]. Interessant ist vielleicht der Vergleich zwischen der so vorbehandelten und der nativen Cellulose. Während diese mit Acetylchlorid und einigen Tropfen Eisessig[12] innerhalb von 12-14 Stdn. acetyliert wird, ist die Reaktion bei jener schon nach 5-10 Min. beendet. Sie geht so heftig vor sich, dass man kühlen muss. Das so erhaltene Produkt unterscheidet sich von dem aus nativer Cellulose gewonnenen nicht sehr stark, so dass man wohl annehmen kann, dass durch die Behandlung mit Ameisensäure keine sehr tiefgreifende Veränderung stattgefunden hat[13]. Mit der Hydrocellulose wurden nun die Veresterungsversuche wiederholt. Das Ergebnis war wiederum negativ. Selbst der bei Acetylchlorid so erfolgreich wirkende Zusatz von einer Spur wasserfreien Zinkchlorids blieb hier ohne Erfolg.

A.KILDIASCHWILI[14] ist eine teilweise Veresterung der Stärke mit Mono-, Di- und Trichloressigsäure gelungen, und zwar durch Erhitzen der beiden Reaktionsteilnehmer bis zum Siedepunkt der Säure. Auf die Cellulose angewandt gelingt auch hier die Veresterung bis zu einem gewissen Grade (der Chlorgehalt betrug einige Prozente). Da diese Cellulosederi-

---

11) Als erster hat GIRARD diese Tatsache beschrieben. Ann. chim.phys. 24, 337 (1881).
E.HEUSER u.W.SCHOTT haben unter anderen, weit strengeren Bedingungen gearbeitet als ich und erhielten daher eine in 8 proz. Lauge mehr oder minder leicht lösliche Hydrocellulose. C. 1925 I, 1398. Das von mir dargestellte Präparat ist dagegen in Natronlauge unlöslich. Die I.G.Farbenindustrie hat sich ein ähnliches Verfahren patentieren lassen, C. 1927, II, 2376. - Über den Begriff „Hydrocellulose" siehe E.HEUSER, Lehrbuch der Cellulosechemie, u. K.HESS in dem oben zitierten Werk.

12) Die Konstitution des aus Zinkchlorid und Eisessig dargestellten Katalysators, siehe bei H.MEERWEIN, Ann. 455, 244 (1927).

13) Einwirkung von Säuren auf Cellulose bei K.H.MEYER und H.MARK, B. 61, 611 (1928).

14) C. 1904 II, 1029; 1905 II, 401.

vate jedoch nur geringe Löslichkeit in organischen Mitteln zeigten, war ihre Reindarstellung mit Schwierigkeiten verbunden. Ich verzichtete daher auf eine nähere Untersuchung, umsomehr als die Anhydride der Chloressigsäuren besseren Erfolg versprachen. Ihre Anwendung schien schon deshalb aussichtsreicher, weil man wegen der geringeren zerstörenden Wirkung höhere Temperaturen als bei den Chloriden anwenden konnte.

Ich liess zunächst Monochloressigsäureanhydrid[15] bei 55 - 60° auf lufttrockene Watte einwirken. Es zeigte sich jedoch auch nach stundenlangem Erhitzen noch keine Veränderung der Fasern. Selbst 2 ½-stündiges Erhitzen auf 120° und Temperatursteigerung auf 200° innerhalb einer halben Stunde riefen nur eine geringe Veresterung hervor; denn die nach Zersetzung des Anhydrids mit Wasser erhaltenen Präparate waren in Eisessig und Chloroform unlöslich, enthielten jedoch Monochloracetylreste, wie ich durch Verseifung feststellen konnte. Diese geschah in allen Fällen durch mehrstündiges Stehen der Substanz mit 12 proz.alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemp. Die Methode hat den Vorteil, dass man die Verseifungsprodukte sehr leicht trennen kann; man filtriert vom Ungelösten ab, wäscht mit Alkohol nach und gewinnt durch Verdunsten desselben sofort das betreffende Säureamid in kristallisiertem Zustand; auf dem Filter hat man das regenerierte Kohlehydrat. Auf diese Weise erhielt ich aus dem oben beschriebenen Produkt Chloracetamid vom Schmelzpunkt 117,5 bis 118°[16] und eine deutlich reduzierende

---

15) Darstellung nach C.BISCHOFF, B. 27, 2141 (1894).

16) MENSCHUTKIN u. JERMALAJEW geben 119,5°, H.BAUER 116° an (Beilstein, 3.Aufl. I, 1240).

Cellulose. Bessere Resultate ergaben sich bei der Veresterung, als ich die oben beschriebene Hydrocellulose mit dem Anhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Zinkchlorid einige Stunden auf 120° erhitzte. Die Fasern zerfielen allmählich unter Bildung einer schmutziggrauen Schmelze. Die durch Fällen mit Wasser daraus erhaltenen gelbbraunen Flocken lösen sich nur zum Teil in Eisessig. Durch Versetzen dieser Lösung mit etwas Tierkohle, Abfiltrieren und Fällen mit Wasser kann man das Produkt weitgehend reinigen. Auch Lösen in Chloroform unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol und Fällen mit Petroläther eigent sich dazu. Ganz weiß wird der Ester auf diese Weise jedoch nicht erhalten. Dem Chlorgehalt (26,31 %) nach zu schliessen steht er einer Trichloracetylcellulose ziemlich nahe $C_6H_7O_5(COCH_2Cl)_3$; denn es berechnen sich für

$C_6H_7O_5(COCH_2Cl)_3$: 27,20 %

$C_6H_8O_5(COCH_2Cl)_2$: 22,54 % +)

$C_6H_9O_5 \cdot COCH\,Cl$: 14,88 % Chlor.

Durch Verseifung mit alkoholischem Ammoniak gewinnt man einerseits Chloracetamid, andererseits ein schwach gelbliches Pulver, das gegen Fehling'sche Lösung starke Reduktion zeigt und daher Cellodextrin zu sein scheint. Die Anwendung von p-Toluolsulfosäure an Stelle von Zinkchlorid erfordert ebenso hohe Temperaturen und führt zu ähnlichen Ergebnissen. Erst bei Zugabe von Schwefelsäure als Katalysator konnten so hohe Temperaturen vermieden werden. Die erhaltenen Präparate sind wohl nicht so dunkel gefärbt als die erstgenannten, unterscheiden sich aber ihrem Verhalten nach nur wenig von ihnen. So erhielt ich z.B. durch 1 ¼-stündiges Erhitzen von Watte (bei Verwendung von Schwefelsäure ist es nicht notwendig von Hydrocellulose auszugehen) mit der 7-fachen Ge-

+) Vgl. Fr.Pat. 672 220 vom 28.3.29 der Soc.Usines-chimiques du Rhône-Poulenc.

wichtsmenge Chloracetanhydrid (3,2-fachen der theoretischen) und einer Spur konz. Schwefelsäure auf 60° einen schwachgelben Sirup, aus dem mit Wasser fast weisse Flocken ausfielen. Sie wurden auf die oben erwähnte Art gereinigt und ergaben ein ganz schwach gelb schimmerndes Pulver, das beim Reiben stark elektrisch wurde. Der Chlorgehalt (27,91 %) lag etwas über dem einer Tri-chloracetylcellulose. Durch Verseifen mit alkoholischem Ammoniak erhielt ich wiederum Chloracetamid und ein in Natronlauge lösliches, Fehling'sche Lösung stark reduzierendes „Cellodextrin"+).

Wie aus den beschriebenen Versuchen hervorgeht, gelingt die direkte Darstellung von Tri-chloracetylcellulose mit Chloracetanhydrid wohl, doch ist damit ein beträchtlicher Abbau der Cellulose verbunden, wie aus der starken Reduktion des durch Verseifung regenerierten Kohlehydrates hervorgeht.

Der Ester ist leicht löslich in Eisessig, Essigester, Chloroform, Acetylentetrachlorid, Aceton und Benzol. Aus diesen Lösungen kann man ihn je nach dem Mittel mit Wasser oder Petroläther ausfällen. In Äther und kaltem Alkohol löst er sich schwer, in Wasser und Petroläther ist er ganz unlöslich. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, tritt bei ungefähr 85° Sintern ohne Schmelzen ein. Die optische Drehung++) wurde bei zwei verschiedenen Präparaten zu $[\alpha]_D = 30{,}31°$

+) Das Reduktionsvermögen wurde nur vergleichsweise, nicht quantitativ bestimmt.

Aus diesem Grunde ist der Ausdruck „Tri-chloracetylcellulose" nicht ganz berechtigt. Da jedoch der Begriff „Cellodextrin" unbestimmt ist, würde auch die Bezeichnung „Tri-chloracetylcellodextrin" nicht das Richtige treffen. Deshalb behalte ich erstere bei.

++) Als Lösungsmittel wurde meistens ein Gemisch von 90 % Chloroform und [illegible] Methylalkohol benützt, wie es [illegible].

und $[\alpha]_D = 30,45^\circ$ bestimmt. Sie kann je nach den Bestimmungen der Darstellung, d.h. je nachdem, ob ein schwächerer oder stärkerer Abbau stattgefunden hat, ziemlich stark schwanken. Die Ester unveränderter oder nur wenig veränderter Cellulose drehen allgemein links. Je stärker der Abbau bei der Veresterung, desto mehr drehen sie rechts. Es spricht demnach die positive Drehung der Trichloracetylcellulose ebenso wie die starke Reduktion des Verseifungsproduktes für einen beträchtlichen Abbau bei der Esterbildung. Der Ester selbst zeigt keine Reduktion gegenüber Fehling'scher Lösung. Mit verdünnter Natronlauge erwärmt, geht er alsbald unter Verseifung und Chlorabspaltung in Lösung (Ansäuern mit Salpetersäure und Zugabe von Silbernitrat). Bei kurzem Erwärmen ist die Hydrolyse der Chloressigsäure zu Glykolsäure sehr gering. Wasser und Alkohol sind auch in der Wärme ohne nennenswerte Einwirkung (bei Temperaturen unter 80°, da sonst Schmelzen eintritt). Der Ester enthält keine Schwefelsäure, wie man durch Aufschluß mit rauchender Salpetersäure, Verdünnen und Versetzen mit salzsaurer Bariumchloridlösung leicht feststellen kann. Löst man die Substanz in wenig Methylenchlorid oder Chloroform oder Acetylentetrachlorid unter Zusatz von etwas Methylalkohol auf und lässt dann das Lösungsmittel in einer flachen Schale langsam verdunsten, so bleibt kein zusammenhängender Film zurück.

Di- und Trichloracetanhydrid wirken ohne Zusatz eines Katalysators bei höherer Temperatur genügend schnell auf Cellulose ein. Es zeigte sich jedoch, dass die Veresterung nur zu Produkten führt, die ihrem Chlorgehalt nach als Di-dichloracetyl- und Di-trichloracetylcellulose[+]) $C_6H_8O_5(COCHCl_2)_2$

[+]) Bezüglich der Berechtigung dieser Bezeichnung gilt auch hier das unter Tri-chloracetylcellulose Gesagte.

und $C_6H_8O_5(COCCl_3)_2$ anzusprechen sind. Auch bei sehr kräftigen Bedingungen - langes Erhitzen auf hohe Temperaturen und grosser Überschuss an Anhydrid - wurde diese Stufe nicht überschritten. So erhielt ich ein Produkt von der Zusammensetzung einer Di-dichloracetylcellulose durch Erhitzen von Hydrocellulose (native reagiert zu langsam) mit der 11-fachen Gewichtsmenge (= 2 ½-fachen der theoretischen) Dichloracetanhydrid, wenn die Temperatur zunächst 5 Stdn. bei 120° und dann 1 ½ Stdn. bei 135 bis 140° gehalten wurde. Der Chlorgehalt war 35,89 %, das $[\alpha]_D$ betrug + 21,28°. Mit der 18-fachen (= 4-fachen der theoretischen) Menge Anhydrid auf 145 bis 150° erhitzt, war schon nach 1 ½ Stdn. ein schwach gelber klarer Sirup entstanden, der nun noch 4 Stdn. bei 140° gehalten wurde. Der isolierte Ester enthielt 36,65 % Chlor, sein $[\alpha]_D$ betrug + 19,13°. Die beiden Produkte unterscheiden sich demnach nur wenig trotz der bedeutend kräftigeren Bedingungen im zweiten Falle.

Theoretisch berechnen sich die Chlorwerte für

$C_6H_7O_5(COCHCl_2)_3$: zu 43,03 %
$C_6H_8O_5(COCHCl_2)_2$: zu 36,98 %
$C_6H_9O_5 \cdot COCHCl_2$: zu 26,01 %

Die Produkte sind ganz schwach gelb gefärbt und auch durch mehrfaches Umfällen aus Eisessig nicht ganz weiss zu erhalten. Sie sind leicht löslich in Aceton, Essigester und Pyridin und aus diesen Lösungen mit Wasser oder verd. Alkohol fällbar. In Chloroform, Acetylentetrachlorid, Äther oder Benzol lösen sie sich kaum, dagegen tritt sofort Lösung ein, wenn man den genannten Mitteln etwas Alkohol zusetzt. In Alkohol allein ist der Ester jedoch auch beim Erwärmen nicht

löslich. Es erinnert diese Tatsache an das Verhalten der Collodiumwolle und der Acetylcellulose[+]. In Wasser und Petroläther ist das Präparat unlöslich. Die spezifische Drehung liegt bei $[\alpha]_D$ = + 20° und kann je nach den Bedingungen schwanken, wie die Werte + 19,13 und + 21,28 zeigen. Der Ester wird im Schmelzpunktsröhrchen bei 155° gelb und sintert bei 160° unter Zersetzung. Mit verd. Natronlauge tritt beim Erwärmen Lösung unter Verseifung und Gelbfärbung ein. Dabei wird auch etwas Chlor abgespalten. Zur Identifizierung der Verseifungsprodukte liess ich mit einem Überschuss von alkoholischem Ammoniak einige Stunden bei 20° stehen. Ich erhielt auf diese Weise Dichloracetamid vom Schmelzpunkt 96° [17] und ein stark reduzierendes Kohlehydrat. Beim Verdunsten einer Lösung der Dichloracetylcellulose in Chloroform oder Methylenchlorid bleibt kein zusammenhängender Film zurück.

Man kann auch weniger stark veresterte Cellulosederivate der Dichloressigsäure erhalten. Doch diese sind infolge ihrer geringen Löslichkeit schwer zu reinigen.

Ganz analog liegen die Verhältnisse beim Trichloressigsäureanhydrid. Wie schon erwähnt, ist es mir auch hier nicht gelungen ein Produkt zu erhalten, dessen Chlorgehalt über dem einer Di-trichloracetylcellulose liegt, selbst bei Anwendung schärfster Bedingungen. Drei Versuche mögen dies veranschaulichen. Beim ersten wurde Hydrocellulose mit der 20-fachen Gewichtsmenge (= 3,5-fachen der theor.) zunächst 2 ½ Stdn. auf 115°, dann 4 Stdn. auf 140° erhitzt.

[+]) Kollodiumwolle löst sich bekanntlich weder in Alkohol noch in Äther, dagegen in einer Mischung beider. Acetylcellulose ist nach A.EICHENGRÜN (D.R.P. 254 385) in einem Gemisch von Alkohol und Benzolkohlenwasserstoffen, nicht dagegen in den Einzelkomponenten löslich.

17) BEILSTEIN, [illegible]

Es war dann eine klare schwach gelbe Schmelze entstanden. Das durch Fällen mit Wasser erhaltene Produkt hatte einen Chlorgehalt von 44,33 % und ein $[\alpha]_D$ von + 8,36°. Beim zweiten Versuch wurde mit der 20-fachen Menge Anhydrid zunächst 1 Std. auf 120°, dann 3 Stdn. auf 135-140° und schliesslich noch 3 Stdn. auf 145-150° erhitzt: Chlorgehalt 46,04 %. Im dritten Versuch wandte ich die 23-fache (= 4-fache theor.) Menge Anhydrid an und erhitzte zuerst 5 Stdn. auf 140° und dann 2 Stdn. auf 150°. Chlorgehalt des isolierten Produktes: 44,41 %, $[\alpha]_D$ = + 10,85°. Theoretisch berechnet sich für

$C_6H_7O_5(COCCl_3)_3$:	53,38 %
$C_6H_8O_5(COCCl_3)_2$:	44,87 %
$C_6H_9O_5 \cdot COCl_3$:	34,63 % Chlor.

Man sieht, dass der Chlorgehalt der oben dargestellten Präparate auf eine Di-trichloracetylcellulose stimmt. Die Löslichkeiten sind die gleichen wie die der Di-dichloracetylcellulose, die Reinigung geschieht am besten, wie dort beschrieben, durch Lösen in Eisessig, Versetzen mit wenig Tierkohle, Filtrieren und Fällen mit Wasser. Der Ester selbst zeigt keine Reduktion gegenüber Fehling'scher Lösung, dagegen das durch Verseifen mit alkoholischem Ammoniak wiedergewonnene Kohlehydrat. Der Sinterungspunkt liegt bei 198-200°. Beim Erwärmen mit verd. Lauge tritt unter Lösung Verseifung und Chlorabspaltung ein. Mit alkoholischer Lauge und einem Tropfen Anilin erwärmt, tritt starker Geruch nach Isonitril auf, entstanden durch Chloroformabspaltung aus der Trichloressigsäure. Diese Isonitrilreaktion hat sich besonders bei der indirekten Darstellung der Chloracetylcellulosen durch Substitution als sehr wichtig erwiesen. Bei der Verseifung mit

alkoholischem Ammoniak gewinnt man ausser dem Kohlehydrat Trichloracetamid vom Schmelzpunkt 141° [18]. Die Fähigkeit zur Filmbildung besitzt auch dieser Ester nicht.

Aus der positiven spez. Drehung, den Eigenschaften der durch Verseifung der Ester wiedergewonnenen Cellulose - starke Reduktionswirkung und Löslichkeit in Natronlauge - sowie aus der Unfähigkeit der Ester Filme zu bilden, darf man wohl schliessen, dass die Veresterung der Cellulose mit Di- und Trichloressigsäureanhydrid ohne Katalysator ebenso wie bei Monochloracetanhydrid + Schwefelsäure nicht ohne starken Abbau vor sich geht. Ganz im Gegensatz dazu gelingt die Acetylierung der Cellulose sehr leicht ohne stärkeren Eingriff in das Molekül.

Es interessierte mich, wie sich die sonst chemischen Einflüssen leichter zugängliche Stärke gegenüber derartigen Veresterungsversuchen verhält. Es ergab sich eine weitgehende Parallele zwischen ihr und der Cellulose; denn wie diese verhält auch sie sich den Säurechloriden gegenüber vollkommen passiv, lässt sich mit Hilfe der Anhydride dagegen leicht verestern. Einen Chloressigsäureester der Stärke mit einem Chlorgehalt von 25,51 % erhielt ich durch 3/4-stündiges Erhitzen von Zulkowskystärke mit einem Überschuss von Chloracetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure auf 60 bis 65°. Nach dem Chlorgehalt steht dieser Ester einer Trichloracetylstärke nahe. Interessant ist, dass der Abbau der Stärke hier ziemlich gering ist; denn das nach der Verseifung mit alkoholischem Ammoniak regenerierte wasserlösliche Kohlehydrat reduziert Fehling'sche Lösung nur schwach und gibt mit Jodkaliumlösung eine weinrote Färbung mit einem Stich ins Violette. Das entspricht dem Erythrodextrin, der nächsten Abbaustufe der

---

18) BEILSTEIN, 3.Aufl. I, 1240.

Stärke. Der Ester zeigt die gleichen Löslichkeiten wie das entsprechende Cellulosederivat: leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Aceton, Essigester und Pyridin, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther. In Wasser und Petroläther ist er unlöslich. Die spezifische Drehung wurde zu $[\alpha]_D = + 96,15^0$ bestimmt. Im Schmelzpunktsröhrchen tritt bei 85^0 Sintern ein.

Man hat die Substitution der Acetylcellulose zu Chloracetylcellulosen meines Wissens bis jetzt noch nicht durchgeführt+), wohl aber die entsprechende Reaktion bei der Glukose. P.BRIGL[19] hat nämlich durch Zusammenschmelzen von ß-Pentacetylglukose und Phosphorpentachlorid eine solche Substitution erreicht. Er erhielt so eine 1-Chlor-2-trichloracetyl-triacetyl-glukose. Merkwürdig ist dabei, dass nur die am Kohlenstoff-Atom 2 befindliche Acetylgruppe angegriffen wird.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Chloracetylcellulosen diente Ost'sches Triacetat[20]. Niedrigere Ester kann man nicht verwenden, da sie zu stark abgebaut werden. Als Chlor lieferndes Agens wählte ich zunächst wasserfreies Aluminiumchlorid. Ich löste z.B. trockene Acetylcellulose in einem Gemisch von trockenem Chloroform und Acetylentetrachlorid++), gab die 3-fache Menge Aluminiumchlorid zu und erhitzte 2 Stunden auf dem Wasserbad.

+) Das Verfahren ist zum Patent angemeldet worden. (C.1929 II 327. E.P. 306 132).

++) Als Lösungsmittel wurde in den verschiedenen Versuchen entweder Chloroform oder Acetylentetrachlorid oder ein Gemisch beider verwendet, je nach der erforderlichen Temperatur, da ich wegen der besseren Durchmischung der reagierenden Stoffe immer bei siedendem Lösungsmittel arbeitete.

19) H. 116, 1 (1921) u. 122, 245 (1922).

20) H.OST, Z.angew.Ch. 32, 66 (1919).

Nach dem Abkühlen wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, die Schichten im Scheidetrichter getrennt, die Chloroformacetylentetrachloridlösung öfters mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Äther versetzt. Die ausfallenden gelben Flocken gaben nach dem Trocknen ein Pulver mit 5,93 % Chlor. Da diese Arbeitsweise sehr umständlich und die Produkte immer ziemlich braun waren, versuchte ich es mit Phosphorpentachlorid. Die Vorteile dieses Chlorierungsmittels waren nicht zu übersehen. Zunächst löst es sich ebenso wie die Acetylcellulose in dem Lösungsmittel auf und bietet somit die Gewähr für eine gleichmässige Reaktion; ausserdem vereinfacht sich die Aufarbeitung ganz bedeutend: man giesst das Reaktionsgemisch unter Kühlen und Schütteln in einen grösseren Überschuss von 80 proz. Alkohol und filtriert die weissen Flocken ab. Durch Nachwaschen wird das Produkt weitgehend vom Lösungsmittel und den Zersetzungsprodukten des Phosphorpentachlorids befreit. Die weitere Reinigung geschieht bei den niedrig chlorierten Produkten durch Lösen in Aceton, Filtrieren und Fällen mit 80 proz. Alkohol oder Äther. Die stärker chlorierten werden am besten in Äther gelöst und mit Alkohol gefällt.

Die Chlorierung mit Phosphorpentachlorid geht nur bei höherer Temperatur vor sich. Auf dem Wasserbad verläuft sie noch sehr langsam, genügend schnell jedoch bei 130°. Die Salzsäureentwicklung, die man nach der Reaktionsgleichung+)

$$C_6H_7O_5(COCH_3)_3 + PCl_5 = C_6H_7O_5(COCH_3)_2 \cdot COCH_2Cl + HCl + PCl_3$$

bezw. für vollständige Substitution

$$C_6H_7O_5(COCH_3)_3 + 9\ PCl_5 = C_6H_7O_5(COCCl_3)_3 + 9\ HCl + 9\ PCl_3$$

+) Da PCl_3 nach eigenen Versuchen nicht auf Acetylcellulose einwirkt, dürfte diese Gleichung im grossen Ganzen den Verlauf der Reaktion darstellen.

erwarten muss, ist anfänglich sehr stark, nimmt aber bald ab. Die anfangs trübe und viskose Lösung wird bald klar und dünnflüssig und nimmt schwach gelbe Farbe an.

Der Übersichtlichkeit halber habe ich die Versuchsbedingungen in folgender Tabelle zusammengestellt:

Vers.-Nr.	Lösungsmittel	Temp. in Grad	Versuchsdauer in Stdn.	Angew. Menge PCl_5 in Proz. +)	Chlorgehalt in Proz.	Ausbeute	Isonitrilreaktion
1	$CHCl_3$ +	100	2	300	5,93	in allen Fällen fast quantitativ	-
2		120-130	1	100	10,36		-
3	$C_2H_4Cl_4$	120	2	300	19,02		-
4		110-120	3 ½	350	21,47		schwach
5	"	125-135	2	500	24,70		deutlich
6	"	125-135	3	600	27,70		stark
7	"	130	3	1300	44,71		stark
8	"	130	5	1300	51,23		stark
9	"	130	9 ½	1500	52,70		stark
10	"	130-135	10	1500	53,22		stark

+) bezogen auf Acetylcellulose.

Die Tabelle zeigt, wie auch schon zu erwarten war, dass mit der Steigerung der Reaktionsbedingungen der Chlorgehalt zunimmt, dass er sich aber einem Grenzwert nähert, der etwas über 53 % liegt. Dieser Grenzwert wird auch noch bei stärkeren Bedingungen nicht überschritten, doch führt zu langes Erhitzen zu vollkommener Zersetzung. So konnte z.B. aus einer Lösung nach 20-stündigem Erhitzen mit 1500 % Phosphorpentachlorid auf 130° mit Alkohol nichts mehr gefällt werden: der Abbau war zu stark vorgeschritten. Mit zunehmendem Chlorgehalt steigt die Löslichkeit der Chloracetylcellulosen in organischen Solventien. Die Präparate 1 bis 6 sind ausser in den für Ost'sche Triacetylcellulose üblichen Mitteln wie Chloroform, Acetylen-

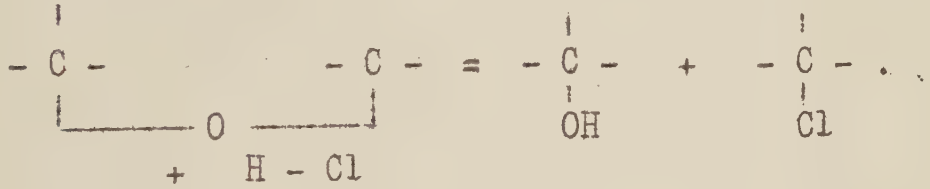
tetrachlorid und Eisessig auch in Aceton und Essigester sehr leicht löslich. Präparat 7 löst sich bereits in Äther. Die spez. Drehung nimmt in der Reihe ab. Celluloseacetat hat $[\alpha]_D$ von - 23°, Präparat 1 und 2 fast dasselbe, nämlich - 22°, 9 und 10 zeigen ein $[\alpha]_D$ von - 14,16 und - 13,23°.

Die Reihenfolge, mit welcher die einzelnen Wasserstoffatome in den drei Acetylgruppen ersetzt werden, ist ungewiss. Sicher ist jedenfalls, dass kein stufenweiser Ersatz - also Bildung einer Trichloracetylcellulose $C_6H_7O_5(COCH_2Cl)_3$ oder einer Tri-dichloracetylcellulose $C_6H_7O_5(COCHCl_2)_3$ - stattfindet, sondern vielmehr eine ziemlich regellose Substitution. Dafür spricht folgendes: Produkt 5 mit 24,70 % Chlor gibt bereits starke Isonitrilreaktion, enthält also Trichloressigsäurereste. Nun ist der Chlorgehalt einer Tri-chloracetylcellulose 27,20 %, der einer Tri-dichloracetylcellulose 44,87 %, also dürfte bei stufenweisem Ersatz der Wasserstoff-Atome die Isonitrilreaktion erst bei Präparaten mit über 45 % Chlorauftreten. Andererseits scheint es auch keine stark bevorzugten Acetylgruppen innerhalb des Moleküls zu geben, sonst müsste schon bei ganz niedrigen Chlorwerten Isonitrilreaktion festzustellen sein. Die Produkte 1 bis 3 geben sie jedoch noch nicht.

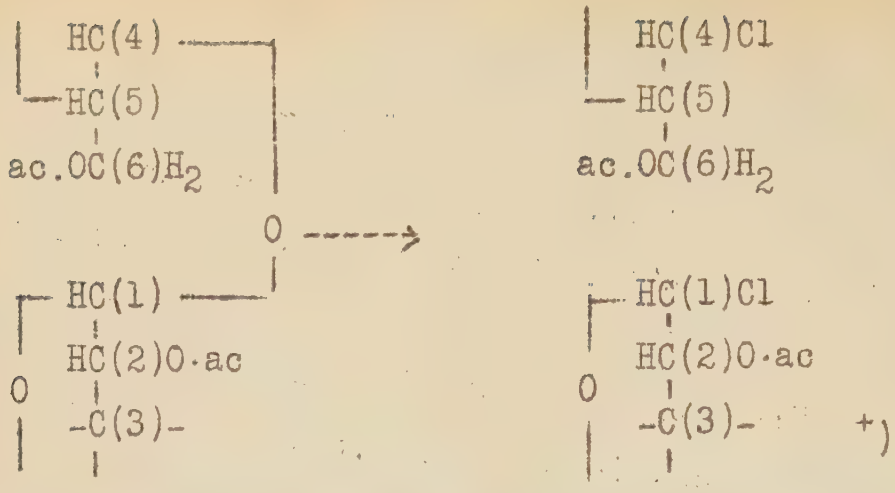
Man kann also mit dieser Substitutionsmethode nur e i n einheitliches Cellulosederivat herstellen, nämlich den Tritrichloressigsäureester $C_6H_7O_5(COCCl_3)_3$, indem man die Triacetylcellulose vollkommen durchsubstituiert bis zu einem Chlorgehalt, der dem theoretisch berechneten von 53,38 % möglichst nahe kommt. Aber auch hier liegt die Sache nicht ganz so einfach; denn man findet etwas leicht abspaltbares Chlor. Unterwirft man nämlich Produkt 10 der Acetolyse nach K.FREUDENBERG[21], so kann man halt Chlorionen nachweisen, wenn man einen

21) F

Teil des Acetolysenansatzes mit Wasser versetzt, abfiltriert und das Waschwasser mit salpetersaurer Silbernitratlösung versetzt. Quantitative Bestimmungen gaben Werte bis zu 0,5 % Chlor, bezogen auf den Ester. Nun gibt aber Trichloressigsäure weder unter diesen gelinden Bedingungen noch beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure Chlorionen ab, so dass die bei der Acetolyse beobachteten nicht aus dem Trichloressigsäurerest stammen können. Vielleicht haben sich bei der Chlorierung zu einem geringen Teil Chloroester gebildet, die dann unter dem Einfluss des Essigsäureanhydrids das Chlor gegen Acetyl austauschen. Die Entstehung von Chloroester kann man sich so vorstellen, dass durch die entstehende Chlorwasserstoffsäure einzelne Glukosidbindungen aufgespalten werden, wodurch einerseits eine neue OH-Gruppe, andererseits ein Chloroester entsteht nach der Gleichung:



Die OH-Gruppe wird durch PCl_5 ebenfalls substituiert, so dass jedes der beiden früher durch eine O-Brücke verbundenen C-Atome jetzt ein Cl-Atom trägt. Diese beiden Cl-Atome müssen sich indessen durch verschiedene Reaktionsfähigkeit unterscheiden, entsprechend ihrer Stellung im Glukosemolekül, wie das z.B. bei der 1,6-Dibrom-acetoglukose der Fall ist. Nimmt man die Verknüpfungsstelle zweier Glukosereste nach K.H.MEYER und H.MARK (loc.cit.) von 1 nach 4 an, so muss das an C-Atom 1 sitzende Cl-Atom leichter beweglich sein als das an 4 befindliche. Die folgende Formel möge dies veranschaulichen:



Dieser Vorgang der Chlorolyse ist bei jeder Lage der Sauerstoffbrücke möglich, ob sie von 1 nach 4, 5 oder 6 geht.

Der Cellulose-trichloressigsäureester stellt wie alle dargestellten weniger stark chlorierten Produkte ein weisses, beim Reiben stark elektrisches Pulver dar, das in Chloroform, Acetylentetrachlorid, Eisessig. Essigester, Aceton, Pyridin (unter Braunfärbung und geringer Chlorabspaltung), Benzol, Nitrobenzol, Dimethylanilin und Äther sehr leicht löslich ist. Aus diesen Lösungen ist er je nach dem Mittel mit Petroläther oder Alkohol fällbar. In Tetrachlorkohlenstoff, Methyl- und Äthylalkohol ist er schwer, in Wasser und Petroläther ganz unlöslich. Die Analyse stimmt einigermaßen auf die Formel: $C_6H_7O_5(OOCCl_3)_3$. (Die Differenz der CH-Werte lässt sich durch die Chloraufnahme infolge der geschilderten Chlorolyse leicht erklären.) Der Aschengehalt des Präparates ist Null. Die Probe auf Phosphorsäure durch Aufschluss mit rauchender Salpetersäure und Versetzen mit Ammonmolybdatlösung fiel fast immer negativ aus. Wo dies nicht der Fall war, konnte das Präparat

---

+) Hierin bedeutet ac. einen Säurerest. Auf die Konfiguration ist keine Rücksicht genommen.

durch nochmaliges Umfällen stets von der Phosphorsäure befreit werden. Zur Reinigung löst man am besten in Äther, filtriert und fällt mit 80 proz. Alkohol, wodurch leicht filtrierbare Flocken entstehen. Dieses Verfahren eignet sich auch zu einer gewissen Fraktionierung, da die leichter löslichen Abbauprodukte nicht mehr ausfallen. Der Ester sintert bei 200° unter Zersetzung.

Der negativen spezifischen Drehung nach sollte die so gewonnene Tri-trichloracetylcellulose ein echtes Cellulosederivat sein. Die Unfähigkeit zur Filmbildung sowie die geringe Viskosität der Lösungen liessen jedoch eher das Gegenteil vermuten. Die Entscheidung konnte nur die durch milde Verseifung regenerierte Cellulose herbeiführung. Dieser Verseifung stellten sich jedoch starke Widerstände entgegen. Ich versuchte es zunächst mit alkoholischem Ammoniak wie bei den direkt dargestellten Estern. Es trat zwar Lösung und geringe Abspaltung von Chlorionen ein, Verseifung konnte indessen auch nach mehreren Tagen nicht festgestellt werden. Die Lösung blieb klar und färbte sich nur schwach braun. Verdünnte wässrige Laugen sind ebenso wie konzentrierte bei gewöhnlicher Temperatur auch bei tagelangem Stehen ohne Einfluss. Konzentrierte Kalilauge spaltet bei längerem Erwärmen über freier Flamme etwas Chlor ab, der Ester verfärbt sich indessen kaum und kann zurückgewonnen werden. Beim Schütteln mit Natriumäthylat in abs. Alkohol[22] tritt starke Braunfärbung und Chlorabspaltung ein, aber keine Verseifung zu Cellulose und trichloressigsaurem Äthyl. Den gleichen Erfolg hatte ich durch Erhitzen mit methylalkoholischer Natronlauge. Zu strenge Bedingungen darf man bei

---

22) E.FISCHER, Ber. 52, 830 (1919).

der alkalischen Verseifung nicht anwenden, da die Gefahr einer Chloroformabspaltung noch vor der eigentlichen Verseifung zu gross ist. Erwähnenswert ist es, dass die Acetylcellulose schon durch kalte methylalkoholische Lauge verseift wird[23]. Nun versuchte ich noch die dem flüssigen Ammoniak in ihren chemischen Wirkungen ziemlich gleichwertige Divers'sche Flüssigkeit, eine Auflösung von Ammoniak in Ammonnitrat[24], die man leicht aus trockenem Ammoniak und Ammonnitrat darstellen kann. Ost'sches Triacetat wird beim Stehen in geschlossener Flasche bei 20° innerhalb 24 Stdn. verseift zu Cellulose und Acetamid. Tri-trichloracetylcellulose wird weder bei Zimmertemperatur noch bei mehrstündigem Erhitzen im Bombenrohr auf 65° auch verseift. Das Ausgangsmaterial färbt sich unter Chlorabspaltung etwas braun, zeigt jedoch sonst noch die ursprünglichen Eigenschaften wie Löslichkeit in Äther, Isonitrilreaktion usw. Die 10 bis 20 % Chlor enthaltenden Präparate werden durch Ammonnitrat-Ammoniak bei Zimmertemp. so weit verseift, dass sie nicht mehr in Aceton oder Chloroform löslich sind. Sie enthalten jedoch immer noch grössere Mengen Chlor: demnach ist die Verseifung unvollständig. Ebenso verhalten sich die stärker chlorierten, die bereits die Isonitrilreaktion geben. Auch sie verlieren ihre Löslichkeit in Aceton und Äther, sind jedoch noch chlorhaltig und geben insbesondere die Isonitrilreaktion noch sehr stark. In allen Fällen ist die Abspaltung von Chlorionen sehr bedeutend.

Nachdem so die alkalischen Mittel erfolglos geblieben waren, versuchte ich es mit sauren. p-Toluolsulfosäure

---

23) K.HESS, Ann. 435, 70 (1924).

24) siehe GMELIN-KRAUT, 7.Aufl. S.220 u. die Monographie von J.BRONN, Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel. Verlag J.Springer, Berlin.

und abs. Alkohol, die bei der Acetylbestimmung nach K.FREUDENBERG[25] die Verseifung besorgen, lassen sich auch auf Acetylcellulose anwenden[+]. Die Verseifungsprodukte sind primär Cellulose und Äthylessigsäureester. Die Cellulose wird jedoch durch die Sulfosäure weiter abgebaut. Das Wesentliche dieser Methode ist, dass man den Säurerest des Celluloseesters als Äthylester abdestillieren und charakterisieren kann. Leitet man z.B. in das Destillat unter Kühlung trockenes Ammoniak ein und lässt einige Stunden stehen, so erhält man nach Entfernen des überschüssigen Alkohols das Säureamid. Von diesem Gedankengang geleitet versuchte ich die Verseifung der Tri-trichloracetylcellulose. Sie wurde mit der 5-fachen Menge p-Toluolsulfosäure und einem grösseren Überschuss von abs.Alkohol 6 ½ Stdn. auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt, dann wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert und in das Destillat unter Kühlung mit Eis trockenes Ammoniak eingeleitet. Nach 12-stündigem Stehen in geschlossener Flasche liess ich den Alkohol langsam verdunsten. Er war bis auf eine Spur von Ammonchlorid rückstandslos flüchtig. Somit konnte keine Verseifung eingetreten sein. Auch 25-stündiges Erhitzen mit 1 proz. methylalkoholischer Salzsäure im Bombenrohr bei 100° greift den Ester nicht wesentlich an. Dagegen scheint 48-stündiges Erhitzen mit 10 proz. methylalkoholischer Salzsäure auf 140 bis 150° kräftig genug zu sein, da der Ester bei dieser Behandlung stark braun wird.

---

25) Ann. 433, 230 (1923).

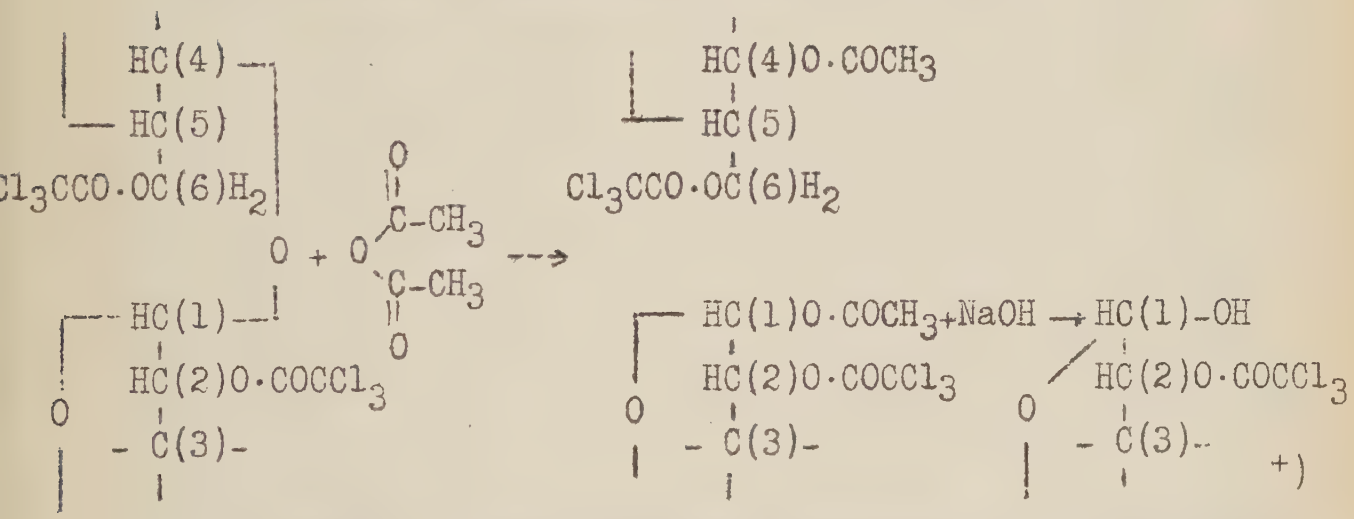
+) K.FREUDENBERG hat sie auf Acetylcellulose nicht angewandt. Näheres darüber, siehe II.Teil dieser Arbeit.

Es lässt sich jedoch nach der obigen Methode kein Trichloracetamid auffinden. Schon die bis jetzt beschriebenen Versuche beweisen die grosse Widerstandsfähigkeit des Esters. Die folgenden Beispiele zeigen dies noch besser. Cellulose lässt sich nach WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER[26] mit 41 proz. Salzsäure (D = 1,21) leicht in Glukose überführen. Ein Versuch mit Acetylcellulose zeigte, dass auch sie zu Glukose und Essigsäure hydrolysiert wird. Tri-trichloracetylcellulose widerstand jedoch auch diesem Mittel, obwohl die Einwirkung 4 Wochen lang dauerte und die Salzsäure während des Versuches nochmals konzentriert wurde. Es hat den Anschein, als ob die Nichtverseifbarkeit des Esters und die Widerstandsfähigkeit der Glukosidbindungen Hand in Hand gingen: auf der einen Seite Verseifbarkeit und Hydrolyse bei der Acetylcellulose, auf der anderen keine Verseifung und keine Hydrolyse bei der Tri-trichloracetylcellulose. Diese Vermutung wird noch bekräftigt durch vergleichende Acetolysenversuche nach K.FREUDENBERG[27]. Acetylcellulose wird durch Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure bei Zimmertemp. in 2 Wochen in Oktacetylcellobiose übergeführt. Tri-trichloracetylcellulose ist nach 7 Wochen noch nicht abgebaut worden, obwohl Chlorabspaltung unter Braunfärbung eingetreten ist. Wenn man nämlich nach FREUDENBERG aufarbeitet, bekommt man kein kristallisiertes Produkt, sondern immer nur amorphe Fällungen. Sehr deutlich kommt der Unterschied beider in den folgenden Vergleichsversuchen zum Vorschein: Oktacetylcellobiose (durch Acetolyse von Celluloseacetat gewonnen) geht beim Erwärmen mit verd. Natronlauge

---

26) B. 46, 2401 (1913).
27) B. 54, 767 (1921).

leicht in Lösung und reduziert dann Fehling'sche Lösung sehr stark. Das aus dem Acetolysenversuch 2 erhaltene amorphe Präparat geht auch nach 15 Min. langem Kochen mit verd. Natronlauge über freier Flamme nicht in Lösung und zeigt gegen Fehling'sche Lösung kein Reduktionsvermögen. Somit sind keine niedrigen Spaltstücke entstanden; denn welcher Art das Acetolysenprodukt auch gewesen wäre -- ob eine Hexa-trichloracetyl-diacetyl-cellobiose $C_{12}H_{14}O_{11}(COCCl_3)_6 \cdot (COCH_3)_2$ oder eine entsprechende gemischt veresterte Triose-Reduktion hätte es auf jeden Fall zeigen müssen, da die durch Acetolyse unter Aufsprengung einer Glukosidbindung an das C-Atom 1 tretende Acetylgruppe leicht abspaltbar ist. Dadurch entsteht aber ein nur teilweise veresterter Zucker mit reduzierenden Eigenschaften. Die folgenden Formeln mögen dies klar machen.



Selbst der sehr kräftigen Einwirkung von Phosphorpentabromid[28] bei höherer Temp., bei der Acetylcellulose vollkommen zu Schmieren abgebaut wird, aus denen man nur zum geringen Teil definierte Substanzen isolieren kann, widersteht die Tri-trichloracetylcellulose selbst bei noch

---

+) ohne Rücksicht auf die Konfiguration. Diese Überlegung gilt auch hier für jede Lage der Sauerstoffbrücke, gleichgültig ob sie von 1 nach 4, 5 oder 6 geht.

28) P.KARRER, Helv. V, 200 (1922).

strengeren Versuchsbedingungen. (Dieser Versuch soll indessen nur die Widerstandsfähigkeit des Produktes illustrieren.)

Die Schwierigkeit, aus Cellulose und Trichloressigsäureanhydrid eine Tri-trichloracetylcellulose darzustellen einerseits - die Nichtverseifbarkeit dieses auf indirektem Wege dargestellten Esters andererseits - erinnern lebhaft an die klassischen Versuche V.MEYERs über die Veresterung und Verseifung o-o'-disubstituierter Benzoesäure[29]. V.MEYER hat bekanntlich aus seinen Ergebnissen die Theorie der „sterischen Hinderung" abgeleitet, die jedoch in der Folgezeit bald an Boden verlor. Heute nimmt man allgemein neben den „sterischen" auch „chemische" Ursachen für den Verlauf einer Reaktion an, kann jedoch keine scharfe Grenze ziehen[30]. Es ist diese Frage eine der Grundprobleme der chemischen Reaktionen überhaupt.

Was nun speziell die Veresterung der Cellulose betrifft, so sollte man erwarten, dass die Chloride und Anhydride der stärkeren Chloressigsäuren schneller verestern als die der schwächeren Essigsäure. Jedenfalls hat man diese Tatsache für die Esterbildung der niederen aliphatischen Alkohole feststellen können. So hat PRAGER[31] gefunden, dass bei Abwesenheit von Katalysatoren die Veresterungsgeschwindigkeit der Chloressigsäuren ihrer Stärke, also ihrem Chlorgehalt direkt proportional ist. Auch SABATIER und MAILHE[32] stellten fest, dass sich der Trichloressigsäureäthylester leichter als der Di- und dieser wieder leichter als der Monochloressigsäureäthylester bildet, wenn man von Säure und Alkohol ausgeht.

---

29) B. 27, 1586 (1894).
30) siehe dazu W HÜCKEL, B. 61, 1517 (1928).
31) W.L.PRAGER, Journ.Am.Chem.Soc. 30, 1908 (1908).
32) P.SABATIER u.A.MAILHE, C.r. 169, 758 (1919).

Andererseits stellte jedoch A.WERNER[33], der mit Salzsäure als Katalysator gearbeitet hatte, gerade am Beispiel der Chloressigsäuren die Regel auf, dass „zwischen der Esterfizierungsgeschwindigkeit und der Affinitätskonstanten keine eindeutigen Beziehungen bestehen". Dass die räumlichen Verhältnisse der Moleküle hierbei eine Rolle spielen, darf man als sicher annehmen. Wie weit aber ihr Einfluss gegenüber den „chemischen" reicht, darüber können wir heute noch nichts Bestimmtes aussagen. Noch komplizierter wird natürlich die Reaktion, wenn nicht ein einfacher sondern ein höherer Alkohol vorliegt, wie ihn die Cellulose darstellt; denn hier macht sich der Einfluss des Alkohols auf die Esterbildung in weit höherem Maß geltend als bei den niedrigen Gliedern der Alkoholreihe[34].

Nachdem so die Verseifung der Tri-trichloracetylcellulose nicht durchzuführen war, versuchte ich das Chlor wieder rückwärts durch Wasserstoff zu substituieren. Natriumamalgam zeigte keinen Erfolg, weshalb ich Aluminiumamalgam auf den in Äther gelösten Ester einwirken liess. Nach 12 Stdn., während der man ab und zu einige Tropfen Wasser zufügrte, war der Chlorgehalt auf 41,4 % zurückgegangen. Die Reduktion geht demnach nur sehr langsam von statten. Ich wandte mich daher der katalytischen Enthalogenierung zu. Die Äthylester der Chloressigsäuren wurden von SABATIER und MAILHE (loc.cit.) erstmals in Äthylacetat übergeführt und zwar mit Nickel und Wasserstoff bei 300°. Diese Methode kam wegen der Nichtflüchtigkeit der Tri-trichloracetylcellulose hier nicht in Frage. Dagegen ver-

---

33) A.WERNER, Lehrbuch der Stereochemie, 1904.

34) Den Einfluss des Alkohols auf die Geschwindigkeit der Esterbildung hat zuerst MENSCHUTKIN studiert, Ann. 195, 334 (1879). - Zusammenstellung der Lit. über dieses Gebiet, siehe bei P.PETRENKO-KRITSCHENKO, Z.f.phys.Chem. 115, 289 (1925).

sprach das von BUSCH und STÖVE[35] ausgearbeitete Verfahren, mit dem sie die Chloressigsäuren in Essigsäure überführten, mehr Erfolg, da man hierbei in Lösung arbeiten konnte. So wurde zu dem in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Kühler in Eisessig „Kahlbaum" gelösten Ester etwas Palladiumkohle gegeben und unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff zum Sieden erhitzt. Ich bemerkte alsbald, dass mit dem nichtverbrauchten Wasserstoff auch Salzsäure entwich. Nach 21 Stdn. wurde unterbrochen, obwohl der Chlorwasserstoffstrom noch nicht aufgehört hatte. Der Chlorgehalt des isolierten Produktes war auf 31,04 % zurückgegangen. Bei dem Versuch, die Enthalogenierung ganz zu Ende zu führen, fand jedoch Zersetzung statt. So konnte z.B. nach 45-stündiger Reduktion, bei der ab und zu frische Palladiumkohle zugefügt wurde, aus dem Eisessig mit Wasser nichts mehr gefällt werden, obwohl erste 75 % der theoretisch zu erwartenden Salzsäure entwichen waren. Es scheint, dass der entstehende Chlorwasserstoff auf die niedrig chlorierten Acetylcellulosen, die ja bei der Reduktion entstehen, leicht einwirkt und sie abbaut.

Eine Eigenschaft der Chloracetylcellulosen ist vielleicht noch erwähnenswert: sie fixieren basische Farbstoffe sehr gut, wohl infolge des Chlors[+]. Dabei genügt ein geringer Chlorgehalt von 2 % schon, um den Unterschied gegenüber Acetylcellulose deutlich zu erkennen. Die Tri-trichloracetylcellulose färbt etwas schwächer an als die niedrig chlorierten Präparate, aber noch bedeutend stärker als die reine Acetylcellulose.

Es blieb nun noch zu untersuchen, wie sich in Acetylentetrachlorid gelöstes Celluloseacetat gegen elementares Chlor

---

35) M.BUSCH u.H.STÖVE, B. 49, 1063 (1916).

+) Das Verfahren ist zum D.R.P. angemeldet worden.

verhält. Dabei war allerdings schon von Anfang an zu erwarten, dass das Chlor ausser der eigentlichen Substitution auch unangenehme Nebenreaktionen hervorrufen würde, besonders bei Anwesenheit von Feuchtigkeit. Auf deren Ausschluss wurde daher besonderes Gewicht gelegt. Trotzdem zeigten alle dargestellten Produkte die typische Reaktion auf Oxycellulose, nämlich die tiefe Braunfärbung mit verd. Natronlauge. Ausserdem besassen fast alle eine grosse Neigung zur Zersetzlichkeit beim Aufbewahren im Präparatengläschen. In den meisten Fällen war nach einem halben Jahr Schwarzfärbung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zu bemerken. (Die mit PCl_5 dargestellten Chloracetylcellulosen zeigen weder die Braunfärbung mit Natronlauge noch die Neigung zur Zersetzung.) Zunächst arbeitete ich ohne Chlorüberträger, indem ich gut getrocknetes Chlorgas in die trockene Lösung von Celluloseacetat in siedendem Chloroform einleitete. Je nach der Dauer, Temp. und Belichtung waren die erhaltenen Präparate verschieden. Ohne Überträger bei direktem Sonnenlicht kam ich auf 13 % Chlor. Von Überträgern habe ich zunächst Jod und Jod + Eisenspäne versucht. Doch diese in der aromatischen Chemie so oft gebrauchten Chlorüberträger versagten hier. Bei Temperaturen von 20 - 60° war die Übertragung fast Null, bei höherer Temp. fand immer Zersetzung der Acetylcellulose statt, gleichgültig, ob mit oder ohne Belichtung gearbeitet wurde. Auch Antimonpentachlorid und Chlorschwefel[36] erwiesen sich als ungeeignet. Die besten Resultate erhielt ich bei Zusatz von

---

36) Schwefel lässt sich zur Chlorierung von Essigsäure ganz gut verwenden: V.AUGER u.A.BEHAL, Bl. 3,2, 145 (1889). Man darf indessen bei all diesen Chlorierungen nicht vergessen, dass auch das Lösungsmittel noch weiter substituiert werden kann, so dass je nach der Geschwindigkeit, die zum grossen Teil vom Überträger abhängt, die eine oder die andere Reaktion überwiegt.

etwas Phosphortrichlorid oder rotem Phosphor, was im Grunde natürlich auf die Anwendung von Phosphorpentachlorid hinausläuft[+]. Trotzdem erreichen diese Chloracetylcellulosen nicht die Güte der mit PCl_5 (ohne Chlor) hergestellten. Ohne Belichtung ist die Übertragung auch hier gering, stärker ist sie bei Einwirkung einer 1000-Wattlampe, am besten im direktem Sonnenlicht. Die einzelnen Versuche sind in der folgenden Tabelle[++] zusammengestellt:

Vers.-Nr.	Lösungsmittel	Temp. in Grad	Vers.-dauer in Stdn.	Überträger	Belichtung	Chlorgehalt in %	$[\alpha]_D$	Ausbeute in %
1	$CHCl_3$	60	1	-	-	1,98	-	-
2	"	65	2	-	-	3,50	-10,13	-
3	$CHCl_3$+	120	3 ½	-	Sonne	12,99	-33,83	88
4	$C_2H_2Cl_4$	75	2	Jod	"	5,44	-40,80	63
5	"	75	4	"	"	Zersetzung		
6	"	10	2	J + Fe	-	0,08	-	95
7	"	50	3	J + Fe	1000	1,01	-	98
8	"	70	1 ½	J + Fe	Watt-	0,79	-	95
9	"	85	1 ½	J + Fe	lampe	Zersetzung		
10	"	110-120	½	J + Fe	"	"		
11	"	75	1	PCl_3	-	1,01	-14,61	98
12	"	90	2	"	-	2,40	-26,20	96
13	"	75	1	"	Sonne	31,29	-41,37	78
14	"	90	2	roter	1000	10,41	-30,46	75
15	"	140	2	Phos-	Watt-	21,16	-19,18	58
16	"	130	2	phor	lampe	40,44	-16,20	60

Auffallend ist die starke Linksdrehung einiger Präparate. Überhaupt ist in den $[\alpha]_D$-Werten keine Regelmässigkeit zu erkennen. Die Ausbeuten liegen bei kräftigen Bedingungen beträchtlich unter den theoretisch berechneten. Die Löslichkeit in organischen Solventien stimmt mit derjenigen der mit PCl_5 dargestell-

---

[+]) Die Reaktion ist wohl so zu erklären, dass aus Phosphor, bezw. PCl_3 zunächst PCl_5 gebildet wird, das dann chloriert und dabei in PCl_3 übergeht. Dieses wird dann wieder in PCl_5 zurückverwandelt usw..

[++]) Der Unterschied im Chlorgehalt der Präparate 15 u. 16 erklärt sich daraus, dass bei sonst gleichen Bedingungen in Vers. 15 ein sehr grosser Überschuss von rotem Phosphor (20 % bez. auf Acetylcellulose) angewandt wurde, so dass die grösste Menge Chlor zunächst zur Bildung von PCl_3 verbraucht wurde und daher nicht sofort auf die Acetylcellulose übertragen werden konnte.

ten Chloracetylcellulosen weitgehend überein. - Allgemein lässt sich sagen, dass die Methode mit Phosphorpentachlorid derjenigen mit elementarem Chlor vorzuziehen ist, da dieses unerwünschte Nebenreaktionen hervorruft.

Stärketriacetat, dargestellt nach F.PREGL[37], lässt sich ebenso wie Cellulosetriacetat substituieren bis zu einem Produkt, das den Chlorgehalt nach als eine Tri-trichloracetylstärke anzusehen ist. Die Methode ist genau dieselbe. Die einzelnen Versuchsbedingungen sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Vers.-Nr.	Lösungsmittel	Temp. in Grad	Versdauer in Stdn.	Angew. Menge PCl_5 in Proz.+)	$[\alpha]_D$ in Grad	Chlorgehalt in %	Ausbeute
1	$CHCl_3$	70	3 ½	800	+155,50	2,42	in
2	$CHCl_3$+ $C_2H_2Cl_4$	130	8	1200	-	43,26	allen
3	"	135-140	5	1300	-	45,17	ca. 95 bis 98 %
4	"	135-140	13	1200	+ 68,61	53,61	
5	"	135-140	24	1200	+ 63,67	53,30	
6	$C_2H_2Cl_4$	140-145	19	1600	+ 63,93	55,47	

+) bezogen auf Triacetylstärke.

Man ersieht, dass die vollkommene Substitution mit der 12-fachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid bei 135 bis 140° in ungefähr 13 Stdn. erreicht ist (Vers.4). Selbst 24-stünd. Erhitzen unter denselben Bedingungen führt zu keinem wesentlich verschiedenem Produkt. Präparat 6 zeigt indessen einen bedeutend stärkeren Chlorgehalt, als einer Tri-trichloracetylstärke entspricht, wohl infolge von Nebenreaktionen, wie sie auch bei Cellulose besprochen wurden. Die Löslichkeit dieser Stärkederivate stimmt vollkommen mit derjenigen der entspr. Celluloseab-

37) Monatsh.f.Chem. 22, 1049 (1901).

kömmlinge überein. Der Gehalt an Phosphor ist meistens Null, manchmal finden sich Spuren davon. Am auffallendsten ist das Verhalten der Tri-trichloracetylstärke gegenüber verseifenden Agentien. Sie widersteht diesen ebenso wie das Cellulosederivat, ja es scheint sogar, als ob sie noch widerstandsfähiger wäre. Weder wässrige noch alkoholische Laugen führen bei gewöhnlicher oder bei höherer Temp. eine Verseifung herbei. 20-stünd. Erhitzen mit 10 %igem alkoholischem Ammoniak auf 100° führt ebenso wenig zum Ziel. Interessant ist hier vielleicht ein Vergleich zwischen Triacetyl- und Tri-trichloracetylstärke. Jene geht beim Erwärmen mit verd. Lauge sofort in Lösung, die nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Zugabe von Jod-Jodkaliumlösung eine tiefblaue Farbe annimmt. Die Reduktion dieser regenerierten Stärke ist gering, aber deutlich erkennbar. Der Tri-trichloressigsäureester geht selbst bei 1-stünd. Erwärmen mit verd. Natronlauge über freier Flamme noch nicht in Lösung und zeigt weder Reduktionswirkung noch Färbung mit Jod. Chlorionen werden indessen in beträchtlicher Menge abgespalten. Die saure Verseifung bezw. die Alkoholyse war keineswegs von besserem Erfolg. So liess ich z.B. den Ester mit 12 proz. methylalkohol. Salzsäure zunächst 2 Tage bei Zimmertemp. stehen, dann erhitzte ich 3 Stdn. am Rückfluss, schliesslich brachte ich das Ganze in ein Bombenrohr und erhitzte 65 Stdn. auf 100°. Nach diesem Prozess konnte der grösste Teil ziemlich unverändert zurückgewonnen werden. p-Toluolsulfosäure und abs.Alkohol waren bei 9-stünd.Erhitzen im Bombenrohr auf 100° ohne Einfluß geblieben; denn auch hier wurde das Ausgangsmaterial ziemlich unverändert zurückgewonnen.

In den Tri-trichloressigsäureestern der Cellulose und Stärke sind die sonst beträchtlichen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der beiden Kohlehydrate vollkommen verschwunden. Die Trichloressigsäureester schirmen die Moleküle nach aussen anscheinend so stark ab, dass Unterschiede in der Konstitution überhaupt nic[illegible].

EXPERIMENTELLER TEIL.

Versuche zur Darstellung von Chloracetylcellulosen mit Hilfe der Säurechloride.

1) 1 g lufttrockene Watte wurde mit 20 g Chloracetylchlorid übergossen und in geschlossener Flasche bei Zimmertemp. geschüttelt. Nach 5 Tagen waren die Fasern schwach gelbbraun geworden und etwas zerfallen. Ein Teil wurde herausgenommen und mit 10 proz. Alkohol versetzt. Nach Zersetzung des Chlorides wurde auf ein Filter gebracht und mit heissem Alk. gewaschen, bis im Waschalkohol kein Chlor mehr nachzuweisen war (Beilstein-Probe). Die auf dem Filter befindlichen Fasern erwiesen sich als chlorfrei und waren in Aceton und Eisessig unlöslich. Nach 4 Wochen ergab die Aufarbeitung das gleiche Resultat.

2) 1 g Watte wurde mit 20 g Chloracetylchlorid in geschlossener Flasche auf 80° erhitzt. Nach 20 Stdn. wurde auf gleiche Weise aufgearbeitet. Die auf dem Filter befindlichen Fasern waren in Eisessig, Chloroform und Aceton vollkommen unlöslich und erwiesen sich als chlorfrei.

3) Ein Körnchen frisch geschmolzenes Zinkchlorid wurde in 15 g Chloracetylchlorid durch Erwärmen gelöst, dann abgekühlt und 1 g lufttrockene Watte eingetragen. Nach 2-wöchentlichem Stehen bei Zimmertemp. wurde ein Teil nach Vers. 1 aufgearbeitet. Dabei wurde kein Ester gefunden. Der Rest des Ansatzes wurde dann 4 Stdn. in geschlossener Flasche auf 70 bis 75° erhitzt. Durch die übliche Aufarbeitung wurden schwachgraue Fasern erhalten, die sich als chlorfrei erwiesen und in Chloroform und Aceton unlöslich waren.

Versuche mit Pyridin und Säurechlorid.

1) 23 g über Bariumoxyd getrocknetes Pyridin wurden mit 15 ccm Chloroform (über P_2O_5 getrocknet) versetzt und dann eisgekühlt. Dazu liess ich die gekühlte Mischung von 15 g Chloracetylchlorid und 10 ccm $CHCl_3$ unter Schütteln langsam zufliessen. In die schwach braune Lösung gab ich 1 g scharf getrocknete Watte und liess bei 20° stehen. Nach 4 Wochen war der Ansatz stark braun geworden, die Watte ihrer Struktur nach noch erhalten. Es wurde mit Alkohol verdünnt, auf ein Filter gebracht und dann mit heissem Alkohol gründlich nachgewaschen. Die schwach braunen Fasern zeigten keine Chlorreaktion und waren in Eisessig oder Aceton unlöslich.

2) 25 g Pyridin, 15 g Chloracetylchlorid und 1 g Watte wurden zunächst in der oben beschriebenen Weise zusammengebracht, wobei diesmal jedoch mit $C_2H_2Cl_4$ verdünnt wurde. Nach dem Stehen über Nacht bei 20° und 3-stünd. Erhitzen auf 125 - 130° hatte sich die Watte etwas braun gefärbt, ihre Faserstruktur war jedoch erhalten geblieben. Die Aufarbeitung nach Vers. 1 ergab chlorfreie, schwach braune Fasern.

Durch weiteres 5-stünd. Erhitzen des Restes auf 135 - 140° trat starke Verschmierung ein, aus der durch gründliches Waschen mit Alkohol wiederum kein Ester gewonnen wurde.

Darstellung der Hydrocellulose.

Reine Watte wird mit 75 proz. techn. Ameisensäure 1 Std. am Rückfluss gekocht, nach dem Abkühlen auf einem Leinenfilter abgenutscht, mit heissem Wasser gründlich gewaschen, das Wasser durch Aceton verdrängt und dann bei 85° im Trockenschrank getrocknet: weisse Fasern von etwas geringerer Festigkeit als Watte.

Acetylierung der Hydrocellulose.

Ein Körnchen wasserfreies Zinkchlorid wurde in einigen Tropfen trockenem Eisessig unter Erwärmen gelöst, dann abgekühlt, 5 g Acetylchlorid zugegeben und in dieses Gemisch 1 g Hydrocellulose eingetragen. Es trat sofort heftige Reaktion ein, so dass man mit Wasser kühlen musste. Nach 5 Min. war schon eine klare Lösung entstanden. Nach ¼ Std. wurde das Ganze in Wasser gegossen, filtriert und gewaschen. Das gewonnene Acetat ist löslich in Chloroform, unlöslich in Aceton und gibt durch Verdunsten der Chloroformlösung einen zusammenhängenden, doch etwas brüchigen Film. Die Güte des Produktes scheint demnach etwas hinter der eines guten Acetates zurückzustehen.

Chloracetylchlorid und Hydrocellulose.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wie bei der soeben beschriebenen Acetylierung ausgeführt. 7 g Chloracetylchlorid und 1 g Hydrocellulose blieben mit dem Katalysator bei Zimmertemp. stehen. Nach 3 Tgn. war noch keine Verbreiung oder Lösung eingetreten. Durch Versetzen mit Wasser und Aufarbeiten nach der oben geschilderten Methode wurden weisse Fasern erhalten, die in Eisessig und Chloroform unlöslich waren und keine Chlorreaktion zeigten.

Mono-, Di- und Trichloracetylchlorid und Stärke.

Die Versuche entsprechen vollkommen denen der Cellulose. Verwendet wurde ZULKOWSKY-Stärke[38]. Die Aufarbeitung gestaltete sich hier etwas einfacher, da die unveränderte Stärke in Wasser löslich war. Ging deshalb beim

---

38) K.ZULKOWSKY, B. 13, 1395 (1880).

Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser alles in Lösung, so konnte keine Veresterung stattgefunden haben.

Monochloressigsäure und Hydrocellulose.

In einem 50 ccm Rundkölbchen mit Steigrohr werden 2 g Hydrocellulose mit 20 g frisch destillierter Chloressigsäure auf 120° erhitzt (4 Stdn.). Dann wird mit viel Wasser verrührt, abfiltriert und mit heissem Wasser gründlich gewaschen. Das nach dem Trocknen weisse Pulver ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, zeigt jedoch stark positive Beilstein-Reaktion.

Chlorgehalt:	Einwage	0,1708 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$		1,65
Chlor		3,43 % +).

Versuche mit Chloressigsäureanhydrid.

1) In 8 g Anhydrid wird ein Körnchen wasserfreies Chlorzink unter Erwärmen aufgelöst, dann 1 g Hydrocellulose eingetragen und ½ Std. auf 120° erhitzt. Es war dann ein homogener, schmutzig-grauer, undurchsichtiger Brei entstanden, der mit viel Wasser versetzt und aufgerührt wurde. Nach dem Abfiltrieren der gelbbraunen Flocken wurde gründlich gewaschen und getrocknet: gelbes Pulver, das in Eisessig deutlich, in Aceton kaum löslich ist.

+) Die Methode der Chlorbestimmung war bei der Ausführung dieser Arbeit von besonderer Wichtigkeit. Sie durfte vor allem nicht zu viel Zeit beanspruchen und musste trotzdem genügend genau sein. Ich wählte daher den Aufschluss nach H.PRINGSHEIM mit Natriumsuperoxyd (siehe GATTERMANN-WIELAND, Die Praxis des organischen Chemikers). Der Aufschluss geschah zunächst wie dort angegeben. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde in einen ½ Liter-Erlenmeyer gespült und mit Natriumbisulfit reduziert. Nach Entfernen des SO_2 und Abkühlen wurde das Chlor mit Silbernitrat und Ammonrhodanid titriert. Die Methode gibt genügend genaue Resultate, verglichen mit der Methode von CARIUS.

2) In 15 g Chloracetanhydrid wird eine Spur $ZnCl_2$ gelöst, dann 2 g Hydrocellulose eingetragen und zunächst 1 Std. bei 105°, dann 2 ½ Stdn. bei 115-120° belassen. Es ist eine schmutzige Schmelze entstanden. Nach Verrühren mit 150 ccm Wasser, abfiltrieren und Waschen wird auf einem Tonteller abgepresst und an der Luft getrocknet. Dann wird mit 30 ccm Eisessig ausgekocht, abfiltriert, das Nichtgelöste noch zweimal mit Eisessig so behandelt, die Lösung mit etwas Tierkohle versetzt und dann in 300 ccm Wasser filtriert. Es fallen schmutzig-graubraune Flocken, die wiederum abfiltriert und getrocknet werden. Dann löst man unter Zusatz eines Tropfens Alkohol in 20 ccm Chloroform, versetzt wiederum mit Tierkohle, filtriert und fällt unter Rühren mit 40 ccm Petroläther. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen ist ein schwachgraues, beim Reiben elektrisches Pulver in einer Ausbeute von 1 g entstanden.

Chlorgehalt: Einwage	0,1915 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$	14,21
Chlor	26,31 %.

Der nicht in Eisessig gelöste Rückstand ist nach dem Trocknen hornartig fest und dunkelgrau geworden.

Chlorgehalt: Einwage	0,2973 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$	4,60
Chlor	5,48 %.

3) 1 g Hydrocellulose wurde mit 8 g Chloracetanhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 30 Min. auf 70-75° erwärmt. Es war dann eine dünnflüssige, dunkle, wenig viskose Schmelze entstanden, aus der beim Versetzen mit Wasser fast nichts ausfiel: die Bedingungen waren anscheinend zu kräftig gewesen.

4) In 15 g auf 60° erwärmtes Chloracetanhydrid wurden 4 Tropfen konz. Schwefelsäure und 2 g trockene Watte eingetragen. Schon nach kurzer Zeit trat Verbreiung ein und

nach 40 Min. war bereits ein gelber, hochviskoser Sirup entstanden, der nach 1 Std.20 Min. mit viel Wasser aufgerührt wurde. Nach dem Filtrieren der schwachgelben Flocken wurde mit 30 proz. Alkohol gewaschen. Zur Reinigung wurde zweimal aus Eisessig und einmal aus Chloroform umgefällt. (Das Rohprodukt ist in Eisessig nicht vollständig löslich.) Ausbeute 2 g = 77 %. Zur Prüfung auf Schwefelsäure wurden 0,3 g mit rauchender Salpetersäure durch ½-stünd. Erhitzen aufgeschlossen, verdünnt und mit Bariumchloridlösung versetzt: die Lösung blieb klar.

Chlorgehalt: 27,91 % (Mikro)
ber.für $C_6H_7O_5(COCH_2Cl)_3$ 27,20 %

Polarisation: Einwage 0,0588 g in 5 ccm $CHCl_3$ + CH_3OH

$\alpha = + 0{,}25^\circ$ (0,7 dm-Rohr)

$$[\alpha]_D = \frac{25}{1{,}176 \cdot 0{,}7} = + 30{,}45^\circ.$$

Einwage 0,0944 g

$\alpha = + 0{,}40^\circ$

$$[\alpha]_D = \frac{40}{1{,}888 \cdot 0{,}7} = + 30{,}31^\circ.$$

Verseifung: 1 g des Esters wurde mit 40 ccm alkoh.NH_3 (12 %) 4 Stdn. in einer geschlossenen Stöpselflasche bei 22° stehen lassen, dann von den gelben Flocken abfiltriert und mit je 5 ccm heissem Alkohol 3-mal nachgewaschen. Der getrocknete Filterrückstand erwies sich als chlorfrei und zeigte bei Erwärmen mit Fehling'scher Lösung starke Reduktion. Beim Verdunsten des Alkohols kristallisierten lange Nadeln von Chloracetamid aus (0,5 g statt 0,6). Aus Alkohol umkristallisiert, zeigte es den F.P. 118°.

Versuche mit Dichloressigsäureanhydrid.

1) 1,2 g Hydrocellulose werden mit 15 g Anhydrid 1 ½ Stdn. bei 100° und 3 Stdn. bei 130° gehalten. Der schwachgelbe, ziemlich zähe Sirup wird mit 100 ccm kaltem Wasser verrieben, dann

abfiltriert und mit Wasser und 30 proz. Alkohol gewaschen. Auf den Tonteller abgepresst und getrocknet, ergibt sich ein schmutziggelbes Rohprodukt von 2,3 g (82 %). Zur Reinigung wird mit viel Eisessig ausgekocht (nicht ganz löslich) und mit Wasser wieder gefällt: schwachgelbes Pulver.

Chlorgehalt: Einwage 0,3497 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 18,15
Chlor 32,31 %.

2) In 22 g Anhydrid werden 2 g Hydrocellulose eingetragen, das Ganze 5 Stdn. bei 120-125°, dann 1 ½ Stdn. bei 135-140° gehalten. Der schwachgelbe, vollkommen klare Sirup wird wie oben aufgearbeitet. Getrocknetes Rohprodukt ist schmutziggelb, Ausbeute = 4 g (83 %). Durch die übliche Reinigung (das Rohprodukt ist in Eisessig nicht ganz löslich) gewinnt man ein weisses, beim Reiben elektrisches Pulver (2,3 g).

Chlorgehalt: Einwage 0,2153 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 21,48
Chlor 35,38 % .

Polarisation: Einwage 0,0839 g in 5 ccm Essigester

$$\alpha = + 0{,}25^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{25}{1{,}678 \cdot 0{,}7} = 21{,}28^\circ .$$

3) 1 g Hydrocellulose wurde mit 18 g Anhydrid 4 Stdn. auf 140° und 1 ½ Stdn. auf 145-150° erhitzt. Schon nach 3 Stdn. war eine klare Schmelze entstanden, die nun durch die Weiterbehandlung etwas stärker gelb und weniger viskos wurde. Die weitere Aufarbeitung geschah wie in Versuch 1). Ausbeute an Rohprodukt 4,2 g (85 %). Nach 2-maligem Umfällen aus Eisessig, in dem sich das Rohprodukt fast restlos auflöste, war der Ester fast ganz weiss geworden.

Chlorgehalt: Einwage	0,3377	g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$	34,90	
Chlor	36,65	%
ber. für $C_6H_8O_5(COCHCl_2)_2$	36,98	%
Polarisation: Einwage	0,0784	g

$$\alpha = + 0{,}21^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{21}{1{,}568 \cdot 0{,}7} = + 19{,}13^\circ.$$

Verseifung: 1 g Subst. blieb mit 50 ccm alkoh.NH_3 über Nacht in geschlossener Flasche unter Feuchtigkeitsausschluss stehen. Die weissen Flocken werden abfiltriert, 3-mal mit je 5 ccm heissem Alkol.ausgewaschen und getrocknet. Der Filterrückstand ist chlorfrei und gibt mit Fehling'scher Lösung erwärmt einen starken Niederschlag von Cu_2O. Durch Verdunsten des Alkohols werden 0,55 g Dichloracetamid gewonnen: F.P. 95° (nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol).

Versuche mit Trichloressigsäureanhydrid.

1) 2,2 g Hydrocellulose werden mit 26 g Trichloressigsäureanhydrid 2 Stdn. bei 125-130° und 1 ½ Stdn. bei 140° gehalten. Das Aufarbeiten und Reinigen geschieht wie bei den Versuchen mit Dichloressigsäureanhydrid. Ausbeute an Rohprodukt: 4,5 g = 75 %. Das gereinigte Präparat ist weiss.

Chlorgehalt: Einwage	0,2064	g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$	23,31	
Chlor	40,03	%
Polarisation: Einwage	0,1809 g in 5 ccm $CHCl_3$ + CH_3OH	

$$\alpha = + 0{,}33^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{33}{3{,}618 \cdot 0{,}7} = + 13{,}02^\circ.$$

2) 1,3 g Hydrocellulose und 26 g Anhydrid werden 2 ½ Std. auf 115° und 4 Stdn. auf 140° erhitzt. Die schwach braune, durchsichtige, in der Hitze wenig viskose Schmelze wird wie in Vers. 1) aufgearbeitet: fast weisses Pulver in einer Ausbeute von 2,2 g = 85 %.

Chlorgehalt: Einwage 0,2228 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 27,85
Chlor 44,33 %
ber. für $C_6H_8O_5(COCCl_3)_2$ 44,87 %

Polarisation: Einwage 0,1413 g

$$\alpha = + 0{,}165^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{16{,}5}{2{,}826 \cdot 0{,}7} = + 8{,}36.$$

Verseifung mit alkoh. NH_3 nach der bis jetzt immer angewandten Methode lieferte 0,6 g Trichloracetamid vom F.P. 141° (nach Umkristallisieren aus Wasser).

3) 1,3 g Hydrocellulose wurde mit 26 g Anhydrid und einigen Körnchen p-Toluolsulfosäure 5 Stdn. auf 140° und 1 ½ Stdn. auf 150° erhitzt. Die übliche Aufarbeitung ergab 2 g (80 %) schwach gelbes Rohprodukt, das nach 2-maligem Umfällen aus Eisessig fast ganz weiss wurde.

Chlorgehalt: Einwage 0,2655 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 33,28
Chlor 44,41 %

Polarisation: Einwage 0,1151 g

$$\alpha = + 0{,}17^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{17}{2{,}302 \cdot 0{,}7} = + 10{,}51^\circ.$$

4) 0,6 g Hydrocellulose werden mit 10 g Anhydrid 1 Std. auf 120°, 3 Stdn. auf 135°, 3 Stdn. auf 145-150° und 20 Min. auf 160° erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze liefert 1,3 g (77 %) eisessiglösliches, schwachgelbes Pulver.

Chlorgehalt: Einwage 0,2892 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 37,55
Chlor 46,04 %.

Chloracetanhydrid und Zulkowsky-Stärke.

1) 3 g Z.-Stärke wurden mit 18 g Anhydrid auf 95° erhitzt. Nach 30 Min. wurde der klare Sirup mit viel Wasser verrührt, abfiltriert und mit heissem Wasser und 30 proz. Alkohol gewaschen. Das Präparat stellte ein schwachgelbes Pulver dar, das nur zum Teil in Eisessig gelöst werden konnte. Aus dieser Lösung wurde durch Fällen mit Wasser 1 g Substanz gewonnen.

Chlorgehalt: Einwage 0,1925 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 10,02 ccm
Chlor 18,79 %

Polarisation: Einwage 0,0850 g in 5 ccm Essigester

α = + 1,51°

$$[\alpha]_D = \frac{151}{1,7 \cdot 0,7} = + 126,90°.$$

2) 3 g Z.-Stärke werden mit 20 g Anhydrid und 4 Tropfen konz. Schwefelsäure 40 Min. auf 60-65° erhitzt. Der klare, schmutziggraue, wenig viskose Sirup wird mit viel Wasser zerrieben, abfiltriert und mit 30 proz. Alkohol gewaschen. Zur Reinigung wird aus Eisessig mit Wasser umgefällt: ganz schwachgelbes, beim Reiben elektrisches Pulver in einer Ausbeute von 2,5 g (35 %).

Chlorgehalt: Einwage 0,1388 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 10,62
Chlor 25,91 %

Polarisation: Einwage 0,0416 g

α = + 0,56°

$$[\alpha]_D = \frac{56}{0,832 \cdot 0,7} = + 96,15°.$$

Verseifung: 0,5 g blieben mit 30 ccm alkoh. NH_3 10 Stdn. bei Zimmertemp. stehen, dann wurde abfiltriert und nachgewaschen. Der Filterrückstand erwies sich als chlorfrei und in Wasser löslich und gab mit Fehling'scher Lösung erwärmt nur

schwache Fällung von Cu_2O und mit Jod-Jodkaliumlösung rotbraune Färbung mit einem Stich ins Violette. Aus dem alkoholischen Filtrat kristallisierte beim Verdunsten Chloracetamid vom F.P. 116° aus.

Einwirkung von $AlCl_3$ auf gelöste Acetylcellulose.

Die Acetylcellulose wurde vor Verwendung soweit als möglich in der Reibschale zerkleinert, dann bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Lösungsmittel wurden zur Trocknung über P_2O_5 destilliert.

8 g Acetylcellulose werden in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler in einem Gemisch von Chloroform und Acetylentetrachlorid gelöst und mit 16 g wasserfreiem $AlCl_3$ 1 Std. auf 95-100° erhitzt. Es entweichen starke Nebel von HCl. Nach dem Abkühlen der braunen Lösung wird in ½ Liter verd. Salzsäure gegossen und die beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt. Die $C_2H_2Cl_4$-$CHCl_3$-Schicht wird noch einigemale mit verd. Salzsäure und einmal mit Natriumbicarbonatlösung ausgewaschen, getrocknet und mit Äther versetzt. Dabei fallen schwachbraune Flocken aus, die mit Äther gewaschen und dann getrocknet werden: ein braunes Pulver.

Chlorbestimmung nach CARIUS:

Einwage	0,1230 g
gef. AgCl	0,0287 g
Chlor	5,80 % .

Chlorierung mit Phosphorpentachlorid.

1) 8 g Acetylcellulose wurden in 150 ccm $C_2H_2Cl_4$ unter Zusatz von 30 ccm $CHCl_3$ gelöst, 24 g PCl_5 zugegeben und auf dem Wasserbad erhitzt. Es war deutliche HCl-Entwicklung zu bemerken. Nach 2 Stdn. wurde unter Schütteln in 80 proz. Alkoh. gegossen, abfiltriert und gut nachgewaschen.

Das Rohprodukt wurde in Aceton gelöst und mit 80 proz. Alkohol gefällt: weisse Flocken, die nach dem Trocknen ein fast ganz weisses Pulver ergaben.

Chlorgehalt: Einwage 0,1474 g
Chlor 5,93 %.

Polarisation: Einwage 0,1574 g in 25 ccm $CHCl_3$+CH_3OH

α = - 0,25° (2 dm-Rohr)

$$[\alpha]_D = \frac{25}{0,6296 \cdot 2} = - 19,85°.$$

2) 15 g Acetylcellulose werden in 150 ccm $C_2H_2Cl_4$ unter Zusatz von 35 ccm Chloroform in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler gelöst, 15 g PCl_5 zugegeben und dann über dem Drahtnetz mit freier Flamme auf 120° erhitzt. Die Mischung von $CHCl_3$ und $C_2H_2Cl_4$ war so gewählt, dass sie bei der gewünschten Temp. gerade zum Sieden kam. Das Arbeiten beim Siedepunkt des Lösungsmittels hat den Vorteil, dass durch die aufsteigenden Dampfblasen eine gute Durchmischung stattfindet. Es ist bei dem Versuch darauf zu achten, dass der Kolben nicht direkt auf dem Drahtnetz aufsitzt, sondern durch die über demselben befindliche Luftschicht geheizt wird, weil sonst leicht Überhitzung des Gefäßes unter Zersetzung der Acetylcellulose eintritt. Nach 1-stünd. Erhitzen auf 120° war die HCl-Entwicklung beendet. Die ganze Lösung wurde dann unter Kühlen mit Eis in 400 ccm 80 proz. Alkohol gegossen, wobei sich die Phosphorchloride mit heftiger Reaktion zersetzten. Die weissen Flocken wurden abfiltriert und mit Alkohol gründlich nachgewaschen. Ausbeute an trockenem Rohrprodukt 16 g (97 %). Die Reinigung geschah durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther.

Chlorgehalt: Einwage 0,1525 g
verbr. n/10 $AgNO_3$ 4,46 ccm
Chlor 10,36 %.

Polarisation: Einwage 0,1100 g in 25 ccm $CHCl_3$+CH_3OH

$$\alpha = -0{,}19^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{19}{0{,}44 \cdot 2} = -22{,}10^\circ.$$

Die folgenden Chlorierungen wurden in derselben Art vorgenommen, variiert wurden nur die Mengenverhältnisse, Temp. und Einwirkungsdauer. Es sollen daher nur die nötigen Daten angegeben werden.

3) 10 g Acetylcellulose in 150 ccm Lösungsmittel+), 30 g PCl_5, 2 Stdn. bei 120°. Ausbeute: 11,5 g (97 %).

Chlorgehalt: Einwage	0,1539 g
verbr. n/10 $AgNO_3$	8,15 ccm
Chlor	19,02 %

Polarisation: Einwage 0,1653 g

$$\alpha = -0{,}28$$

$$[\alpha]_D = \frac{28}{0{,}6612 \cdot 2} = -21{,}17^\circ.$$

4) 20 g Acetylcellulose in 250 ccm Lösungsmittel, 70 g PCl_5, 3 ½ Stdn. bei 115-120°.

Ausbeute: 23,8 g (98 %).

Chlorgehalt: Einwage	0,0548 g
verbr. n/10 $AgNO_3$	3,47 ccm
Chlor	21,47 % .

5) 3 g Acetylcellulose, 15 g PCl_5, 30 ccm Lösungsmittel, 2 Stdn. bei 130-135°. Ausbeute: 3,5 g (93 %).

Chlorgehalt: Einwage	0,4323 g
verbr. n/10 $AgNO_3$	30,08 ccm
Chlor	24,70 % .

6) 3 g Acetylcellulose, 20 g PCl_5, 30 ccm Lösungsmittel, 3 Stdn. bei 130-135°. Ausbeute: 3,7 g (96 %).

+) Die Mengenverhältnisse von $CHCl_3$ und $C_2H_2Cl_4$ richteten sich, wie schon erwähnt, stets nach dem gewünschten Siedepunkt.

Chlorgehalt: Einwage 0,1475 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 11,52
Chlor 27,70 %.

7) 3 g Acetylcellulose, 40 g PCl_5, 35 ccm Lösungsmittel, 3 Stdn. bei 130°. Ausbeute: 4,1 g (95 %).

Chlorgehalt: Einwage 0,2201 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 27,75
Chlor 44,70 %.

8) 3 g Acetylcellulose, 40 g PCl_5, 40 ccm Lösungsmittel, 5 Stdn. bei 130°. Ausbeute: 4,4 g (96 %).

Chlorgehalt: Einwage 0,0849 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 12,27
Chlor 51,23 %.

9) 3 g Acetylcellulose, 45 g PCl_5, 40 ccm Lösungsmittel, 9 ½ Stdn. bei 130°. Ausbeute: 4,5 g (98 %).

Chlorgehalt: Einwage 0,0807 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 12,00
Chlor 52,70 %

Chlorbestimmung nach CARIUS: Einwage 0,1266 g
gef. AgCl 0,2686 g
Chlor 52,49 %

Polarisation: Einwage 0,2066 g

$$\alpha = -0{,}234^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{-23{,}4}{0{,}8264 \cdot 2} = -14{,}16^\circ.$$

10) 3 g Acetylcellulose, 45 g PCl_5, 40 ccm Lösungsmittel, 10 Stdn. bei 130 - 135°. Ausbeute: 4,5 g (98 %).

Chlorgehalt: Einwage 0,1106 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 16,60
Chlor 53,22 %

Chlorbestimmung nach CARIUS: Einwage 0,1595 g
gef. AgCl 0,3428 g
Chlor 53,17 %

CH-Bestimmung (LUTZ): Einwage 7,240 mg
gef. CO_2 6,51 mg; H_2O 1,09 mg
gef. C 24,52 %; H 1,69 %
für $C_6H_7O_5(COCCl_3)_3$: ber. C 24,06 %; H 1,18 %.

Polarisation: Einwage 0,2173 g

$\alpha = -0,23$

$[\alpha]_D = \frac{23}{0,8632\ 2} = -13,23^{\circ}.$

Versuche zur alkalischen Verseifung der Trichloracetylcellulose.

1) mit alkohol. NH_3. 2 g Substanz wurden mit 80 ccm alkohol. NH_3 bei 20° mehrere Tage stehen lassen. Der Alkohol färbte sich etwas braun. Ich filtrierte vom Ungelösten ab, wusch nochmals mit Alkohol nach und trocknete. Der Filterrückstand war noch löslich in Äther, $CHCl_3$, Aceton usw. und gab noch unverminderte Isonitrilreaktion. Im Alkoh. waren Chlorionen nachzuweisen.

2) mit Natriumäthylat. 5 g Subst. werden mit 100 ccm 2 n-Natriumäthylat-Lösung 3 Tage bei 18° geschüttelt, dann wird mit Wasser verdünnt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die Waschflüssigkeit zeigt starke Chlorionen-Reaktion, der Filterrückstand ist schwachgelb, löslich in Äther, Aceton usw. und gibt Isonitrilreaktion.

3) mit konz. wässriger Kalilauge. 1 g Subst. blieb mit 20 ccm Lauge, der man zur besseren Benetzung des Esters einen Tropfen Alkohol zugesetzt hatte, 14 Tage bei Zimmertemp. stehen. Der Ester hatte sich nicht verfärbt. Nach Verdünnen mit Wasser, Abfiltrieren und Waschen erhielt ich 1 g unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Im Filtrat war gerade noch erkennbare Chlorionen-Reaktion festzustellen.

4) mit $NH_4\ NO_3\ NH_3$.

Herstellung: 25 g Ammonnitrat werden im Trockenschrank bei 110° mehrere Stunden getrocknet, dann im Ex-

sikkator erkalten lassen und in eine trockene 200 ccm-Standflasche gebracht, die sich in einer Kältemischung von - 20° befindet. Nun leitet man trockenes Ammoniak unter Feuchtigkeitsausschluss ein. Nach 1 Std. hat sich das Ammonitrat bereits verflüssigt. Man setzt das Einleiten so lange fort, bis die Gewichtszunahme 25 g beträgt, was meistens nach ca.5 bis 6 Stdn. der Fall ist. (Zum Aufbewahren muss man starke, gut schliessende Flaschen verwenden, da der Dampfdruck des NH_3 bei 20° schon sehr hoch ist.)

a) 3 g Tri-trichloracetylcellulose wurden mit 15 g (= 7,5 g NH_3) der Lösung im geschlossenen Bombenrohr bei 15° 48 Stdn. stehen lassen, dann 2 Stdn. auf 65° erwärmt. Nach dem Abkühlen in Eis wird das Rohr geöffnet, das NH_3 an der Luft verdunsten lassen und der schwach braune, bröckelige Rückstand 3 mal mit je 70 ccm Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielt ich 2 g eines schwach braunen, amorphen Pulvers, das nach Löslichkeit und Isonitrilreaktion mit dem Ausgangsmaterial identisch war. Zur Prüfung auf Trichloracetamid, das in Äther und heissem Wasser leicht löslich ist, wurde dieser Ätherrückstand mit wenig Wasser ausgekocht. Beim Abkühlen desselben in Eis kristallisierte jedoch nichts aus. Der nicht in Äther gelöste Teil ist wasserlöslich und besteht in der Hauptsache aus NH_4NO_3, dem etwas NH_4Cl beigemischt ist.

b) Zum Vergleich wurde fein zerriebene Acetylcellulose mit einer grösseren Menge von NH_4NO_3-NH_3 24 Stdn. stehen lassen. Es hatte sich dann am Boden der Flasche eine gallertige Masse abgesetzt, die abfiltriert und mit heissem Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen war sie in Eisessig, Chloroform und Acetylentetrachlorid unlöslich, löste sich dagegen in Schweitzers Reagens. Es war demnach regenerierte Cellulose.

c) 2 g schwach chlorierte Acetylcellulose (28,90 % Cl) wird mit 25 g NH_4NO_3-NH_3 im Bombenrohr 5 Stdn. auf 60–65° erwärmt. Nach Öffnen des Rohres, in welchem sich eine braune Lösung über einem Bodensatz befand, wurde das NH_3 verdunsten lassen und der Rückstand mit heissem Wasser so lange gewaschen, bis kein Ammoniak mehr nachzuweisen war. Der schwach braune Rückstand gibt noch sehr starke Isonitrilreaktion, ist jedoch unlöslich geworden in Eisessig, Aceton und Chloroform usw. Es hat hier also eine teilweise Verseifung stattgefunden.

Versuche zur sauren Verseifung der Tri-trichloracetylcellulose.

1) In einem Kolben mit eingeschliffenen Kühler wurde 1 g Subst. mit 50 ccm abs. Alkohol und 5 g p-Toluolsulfosäure auf dem Wasserbade unter Feuchtigkeitsausschluss 6 ½ Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich die Substanz gelöst. Das Ganze wurde dann in einen Claisen-Kolben gespült, im Vakuum bei 70° und 13 mm abgedampft+) und das Destillat in eisgekühlter Vorlage aufgefangen. In den Destillationskolben wurden nochmals 20 ccm Alkohol gegeben und wiederum abdestilliert. Dann wurde in das Destillat unter Kühlung trocknes NH_3 eingeleitet, 4 Stdn. stehen lassen und abermals im Vakuum abgedampft: der Rückstand war ganz minimal und in kaltem Wasser leicht löslich. Es war etwas Ammonchlorid, aber kein Trichloracetamid.

+) Trichloressigsäureäthylester siedet unter 12 mm Druck bei 60 bis 61°.

2) mit CH_3OH, HCl. 2 g Subst. blieben mit 100 ccm gesättigter methylalkoholischer Salzsäure 2 Tage bei 20° stehen, dann wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Alsdann wurde der grösste Teil der Salzsäure durch Durchsaugen von Luft entfernt und unter Kühlung trockenes Ammoniak eingeleitet. Dabei fiel NH_4Cl aus. Nach Sättigung mit NH_3 liess ich noch 4 Stdn. unter Ammoniakdruck stehen, dann wurde der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach Verdunsten des Äthers erhielt ich eine amorphe Masse, die nun mit 5 ccm Wasser ausgekocht wurde. Beim Abkühlen desselben kristallisierte kein Trichloracetamid aus. Der ganze ätherlösliche Teil erwies sich als nur wenig verändertes Ausgangsmaterial. Der nicht ätherlösliche Anteil war NH_4Cl.

3) 2 g Ester wurden mit 60 ccm 1 proz. methylalkoholischer Salzsäure im Bombenrohr 85 Stdn. auf 100° erhitzt. Es hatten sich zwei Schichten im Rohr gebildet: oben die braune alkoholische Lösung, unten ein Sirup. Die alkoh. Lösung wurde im Vakuum eingedampft, in das Destillat in bekannter Weise NH_3 eingeleitet und auf Trichloracetamid geprüft: die Probe fiel negativ aus. Der sirupartige Rohrrückstand wurde auf Methylglukosid untersucht, indem ich mit ungefähr der 10-fachen Menge Alkohol auskochte und abkühlen liess. Auch beim Einengen dieser alkoh. Lösung im Vakuum kristallisierte nichts aus. Beim Abpressen des Sirups auf einen Tonteller wurde er bald fest und bröckelig und erwies sich als nur wenig verändertes Ausgangsmaterial (nach Löslichkeit und Isonitrilreaktion).

4) 2 g Ester werden mit 60 ccm 10 proz. methylalkohol. Salzsäure 48 Stdn. auf 140-150° erhitzt. Die Subst. ist zum Teil verkohlt. Der Alkohol wird in einen Claisen-Kolben

gebracht, das Bombenrohr mit 20 ccm Alkohol nachgespült, dann bei 30 mm und 75° abdestilliert und in das Destillat unter Kühlung NH_3 eingeleitet. Nach 5-stünd. Stehen wurde der Alkohol verdampft: es blieb nur ein geringer Rückstand, der sich als NH_4Cl erwies.

Hydrolyse mit 41 proz. Salzsäure.+)

5 g Tri-trichloracetylcellulose blieben mit 150 ccm 41 proz.Salzsäure 5 Tage in geschlossener Flasche bei Zimmertemp. stehen: es war noch alles ungelöst. Dann wurde die Flasche nochmals in eine Kältemischung gebracht, mit HCl gesättigt, worauf 3-wöchiges Stehen bei Zimmertemp. folgte. Auch dann war noch alles ungelöst und es konnte nach Verdünnen mit Wasser das Ausgangsmaterial wiedergewonnen werden (5 g, leicht löslich in Äther, Aceton usw., starke Isonitrilreaktion).

Im Gegensatz dazu wurde Acetylcellulose innerhalb 24 Stdn. vollkommen hydrolysiert.

Vergleichende Acetolysenversuche.

1) 3 g Acetylcellulose wurden mit 15 g Essigsäureanhydrid, dem vorher unter Kühlung 1,8 g konz.Schwefelsäure zugefügt worden waren, der Acetolyse nach FREUDENBERG unterworfen. Nach 4 Tg. war alles in Lösung gegangen; nach 6 Tg. wurde in Wasser gegossen und so 1,2 g Oktacetylcellobiose vom F.P. 220° erhalten.

2) 3 g Tri-trichloracetylcellulose wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid und 3 g konz. H_2SO_4 unter Kühlung übergossen und bei 18° stehen lassen. Nach 5 Wochen

---

+) Darstellung nach WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER, loc. cit.

war noch fast alles ungelöst, das Anhydrid hatte sich etwas braun gefärbt. Es konnte daraus kein kristallisierter Körper erhalten werden. Die amorphe Masse erwies sich als sehr wenig verändertes Ausgangsmaterial.

Quantitative Bestimmung des bei der Acetolyse abgespaltenen Chlors.

1) 1,9780 g Tri-trichloracetylcellulose werden mit 15 g Acetanhydrid und 1,5 g Schwefelsäure der Acetolyse unterworfen. Nach 14 Tagen wird in einem Becherglas mit 100 ccm Wasser versetzt, der Niederschlag quantitativ abfiltriert und 5 mal mit je 20 ccm heissem Wasser gewaschen. In dem Filtrat wird in bekannter Weise das Chlor als AgCl gravimetrisch bestimmt. (Titrieren kann man in diesem Falle nicht, weil die Lösung infolge der Essigsäure bei Zusatz von Ferriammonsulfat stark rote Farbe annimmt und man daher den Umschlagspunkt nicht erkennen kann.)
Gef. AgCl = 0,4078 g, entspr. 0,51 % Chlor.

2) Derselbe Versuch mit 2,2353 g Substanz ergibt nach 4 Wochen 0,4066 g AgCl = 0,45 % Chlor.

Versuche zur Enthalogenierung.

1) Mit Aluminiumamalgam. 3 g Subst., gelöst in 60 ccm Äther, wurden mit 8 g Al-amalgam versetzt und unter Zugabe einiger Tropfen Wasser öfters durchgeschüttelt. Es wurde so 20 Stdn. reduziert, dann der Äther vom $Al(OH)_3$ und dem unverbrauchten Amalgam abgegossen, mit je 40 ccm Äther 2 mal extrahiert und der Äther verdampft: Rückstand 2 g gelblichweisses Pulver mit Isonitrilreaktion. Das Produkt wurde nochmals aus Äther mit Alkohol umgefällt:

Chlorgehalt: Einwage 0,1613 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 18,15
Chlor 41,40 %.

Zur Prüfung, ob etwa ätherunlösliche Produkte mit niedrigerem Chlorgehalt entstanden waren, wurde das $Al(OH)_3$ zweimal mit Aceton extrahiert und das Lösungsmittel verdampft: der Rückstand ist sehr gering und gibt Isonitrilreaktion.

2) Katalytisch. In einem Rundkolben mit angeschmolzenem Kühler und seitlichem, am Boden einmündendem Gaseinleitungsrohr werden 0,8 g Subst. in 150 ccm Eisessig „Kahlbaum" gelöst, 0,2 g Palladiumkohle zugegeben und unter Feuchtigkeitsausschluss und Sieden des Eisessigs trockener Wasserstoff durchgeleitet. Der oben entweichende unverbrauchte Wasserstoff wird durch eine Waschflasche mit salpetersaurem Silbernitrat geschickt. Nach kurzer Zeit zeigt sich ein Niederschlag vom AgCl - ein Zeichen dafür, dass HCl entwickelt wird. Nach 21 Stdn. wurde vom Katalysator abfiltriert, obwohl immer noch HCl nachzuweisen war. Der Eisessig wurde mit Wasser versetzt, der weisse Niederschlag abfiltriert, gewaschen und getrocknet (0,2 g).

Chlorgehalt: Einwage 0,1285 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 11,25
Chlor 31,04 %.

1 g Tri-trichloracetylcellulose wurde in 200 ccm Eisessig „Kahlbaum" gelöst, mit 0,3 g Palladiumkohle versetzt und wie im vorausgehenden Versuch reduziert. Der entweichende Chlorwasserstoff wurde quantitativ in Wasser aufgefangen und von Zeit zu Zeit mit n/10 $AgNO_3$-Lösung titriert, um den Fortgang der Reaktion kontrollieren zu können.

Nach 14 Stdn. waren entwichen	0,17 g HCl
(dann wurde neue Palladiumkohle zugegeben)	
nach weiteren 8 Stdn. waren entwichen	0,12 g HCl
" " 6 " " "	0,045g HCl
" " 8 " " "	0,035g HCl
	0,370g HCl .

Von den theoretisch zu erwartenden 0,55 g HCl waren also nach 36 Stdn. 0,37 g HCl entwichen. Nach weiteren 9 Stdn. (also nach insgesamt 45-stünd. Reduktion) wurde vom Katalysator abfiltriert. Durch Verdünnen des Eisessigs mit Wasser konnte jedoch nichts mehr ausgefällt werden.

Substitution mit Hilfe von elementarem Chlor.

1) In einem 300 ccm Jena-Rundkolben mit eingeschliffenem Rührer, seitlich eingeschliffenem Kühler und einem am Boden mündenden Gaseinleitungsrohr werden 3 g sorgfältig getrockneter Acetylcellulose in 90 ccm trockenem Chloroform unter Erwärmen zum Sieden gelöst, dann bei 60° unter gutem Rühren trockenes Chlor durchgeleitet. Nach 1 Std. liess ich abkühlen, entfernte das gelöste Chlor durch Durchsaugen von Luft und fällte mit 200ccm 80 proz.Alkohol. Nach Abfiltrieren und gründlichem Waschen der weissen Flocken wurde noch 3 Stdn. mit 96 proz.Alkh.zur Entfernung des Chloroforms extrahiert und dann getrocknet. Das so gewonnene Produkt sieht wie Acetylcellulose aus, ist in viel Aceton beim Erwärmen löslich und gibt mit Natronlauge erwärmt sofort eine tiefgelbe Färbung, im Gegensatz zu dem Ausgangsmaterial. Ausbeute: 3 g.

Chlorgehalt: Einwage	0,2145 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$	1,20
Chlor	1,98 %.

2) 3 g Acetylcellulose, in 90 ccm Chloroform gelöst, wurden wie oben 2 Stdn. lang mit trockenem Chlor behandelt. Aufarbeitung wie bei 1). Ausbeute: 3 g.

Chlorgehalt: Einwage	0,2015 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$	1,99
Chlor	3,50 %.

Polarisation: Einwage 0,3084 g in 25 ccm $CHCl_3$+CH_3OH

α = - 0,25° (2 dm-Rohr)

$[\alpha]_D = \frac{-25}{1,2336 \cdot 2} = -10,13°$.

3) 3 g Acetylcellulose wurden in 90 ccm $CHCl_3$+ $C_2H_2Cl_4$ gelöst und bei siedendem Lösungsmittel im direkten Sonnenlicht bei 120° 3 ½ Stdn trockenes Chlor durchgeleitet. Dann wurde der grösste Teil des Lösungsmittels im Vakuum abdestilliert und in der zurückbleibenden Lösung das Produkt wie oben mit 80 proz. Alk. gefällt und getrocknet. Ausbeute: 2,5 g (88 %). Zur Reinigung wurde in Aceton gelöst und mit 40 proz. Alk. gefällt.

Chlorgehalt: Einwage 0,1201 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 4,40
Chlor 12,99 %

Polarisation: Einwage 0,2328 g

α = - 0,63

$[\alpha]_D = \frac{-63}{0,9312 \cdot 2} = -33,83°$.

4) Jod als Überträger. 3 g Subst. in 90 ccm Lösungsmittel+), ein Körnchen Jod zugegeben und bei 75° unter kräftigem Rühren im direkten Sonnenlicht 2 Stdn. Chlor durchgeleitet. Aufarbeitung wie bei 3). Bei Zugabe des Alkohols schied sich zunächst ein Sirup ab, der jedoch auf dem Tonteller rasch fest wurde. Ausbeute an Rohprodukt 2 g (63 %). Das Produkt löst sich in heissem 96 proz. Alk. fast vollständig und kann mit Wasser daraus gefällt werden (Verfahren zur Reinigung). Isonitrilreaktion negativ.

Chlorgehalt: Einwage 0,4304 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 6,60
Chlor 5,44 %.

+) Das Mengenverhältnis von $CHCl_3$ zu $C_2H_2Cl_4$ wurde wiederum so gewählt, dass der Siedepunkt der gewünschten Temperatur entsprach.

Polarisation: Einwage 0,2915 g

$$\alpha = -0{,}95^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{-95}{1{,}1660 \cdot 2} = -40{,}80^\circ.$$

5) Mengen wie in Vers. 4. 4 Stdn. bei 75° chloriert. Die übliche Aufarbeitung ergibt einen Sirup, der in Aceton löslich, mit verd. Alkoh. jedoch nicht mehr fällbar ist: der Abbau ist zu stark vorgeschritten.

6) Jod + Eisenfeilspäne als Überträger. 2 g Acetylcellulose wurden in 70 ccm Lösungsmittel durch Erwärmen gelöst, nach dem Abkühlen ein Korn Jod und einige Eisenfeilspäne zugegeben und nun ohne Erwärmen und ohne Belichtung bei + 10° unter starkem Rühren trocknes Chlor durchgeleitet. Dauer 2 Stdn. Nach Absaugen des Chlors und Verdünnen mit heissem Chloroform wurde abfiltriert und in der üblichen Weise gefällt, gewaschen und getrocknet. Weisses Pulver in einer Ausbeute von 1,9 g (95 %).

Chlorgehalt: Einwage	0,2218 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$	0,05
Chlor	0,08 %.

7) Versuchsansatz wie in 6), Temp. 50°, Dauer 3 Stdn. Der Kolben wurde mit einer 1000-Wattlampe in einer Entfernung von 40 cm belichtet. Aufarbeitung wie sonst. Weisses Pulver in einer Ausbeute von 1,9 g.

Chlorgehalt: Einwage	0,1512 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$	0,45
Chlor	1,01 %.

8) 3 g Subst. in 90 ccm Lösungsmittel 1 ½ Stdn. bei 70° wie in Vers. 7) chloriert. Ausbeute 2,8 g (95 %).

Chlorgehalt: Einwage	0,4223 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$	0,94 ccm
Chlor	0,79 %.

9) 3 g Subst. in 90 ccm Lösungsmittel wie in Vers. 7) 1 ½ Stdn. bei 85 bis 90° chloriert. Die Lösung hatte sich stark braun gefärbt. Nach Einengen im Vakuum und Versetzen mit 70 proz. Alkoh. fiel nichts mehr aus.

10) Statt wie in Vers. 9) 1 ½ Stdn. bei 85 bis 90° zu chlorieren, geschah dies jetzt ½ Std. bei 110 bis 120°. Nach Einengen der stark braunen Lösung war auch jetzt nichts mehr auszufällen.

11) PCl_3 als Überträger. 5 g Acetylcellulose wurden unter Erwärmen in 150 ccm Lösungsmittel gelöst, 15 Tropfen PCl_3 zugegeben und bei 75° ohne Belichtung 1 Std. lang Chlor durchgeleitet. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel wie üblich abdestilliert, der Rückstand mit 80 proz. Alkohol versetzt, filtriert und gewaschen. Ausbeute: 5 g (98 %), weisse Flocken, die in Aceton nur wenig löslich sind.

Chlorgehalt: Einwage 0,2447 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 0,70
Chlor 1,01 %

Polarisation: Einwage 0,6915 g

$$\alpha = -0,98^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{-98}{2,7660 \cdot 2} = -17,72^\circ.$$

12) Versuchsansatz wie in 11), Dauer 2 Stdn. Ausbeute: 5 g (96 %).

Chlorgehalt: Einwage 0,2860 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 1,95
Chlor 2,04 %

Polarisation: Einwage 0,6351 g

$$\alpha = -1,13^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{-113}{2,5404 \cdot 2} = -26,20^\circ.$$

13) Mengenverhältnisse wie in 11). Bei 75° und direkter Sonnenbestrahlung 1 Std. Chlor durchgeleitet. Aufarbeitung wie dort. Ausbeute: 5 g (78 %), weisses in Aceton, Chloroform usw. leicht lösliches, in Äther unlösliches Pulver, mit sehr starker Isonitrilreaktion. Das Präparat enthält Spuren von Phosphor, die sich jedoch durch Lösen in Aceton und Fällen mit verd. Alkohol leicht entfernen lassen.

Chlorgehalt: Einwage 0,2711 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 25,05
Chlor 31,29 %

Polarisation: Einwage 1,0420 g

$$\alpha = -3{,}45^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{-345}{4{,}1680 \cdot 2} = -41{,}37^\circ.$$

14) Roter Phosphor als Überträger. 3 g Acetylcellulose wurden in 90 ccm Lösungsmittel gelöst, ein halbes Gramm roter Phosphor zugegeben und nun unter gutem Rühren und Belichten mit der 1000-Wattlampe bei 90° 2 Stdn. lang trocknes Chlor durchgeleitet. Nach 3/4 Std. war der Phosphor gelöst. Nach 2 Stdn. wurde die Lösung wie üblich eingeengt, mit 80 proz. Alkohol gefällt, filtriert und gewaschen. Umfällen aus Aceton mit 40 proz. Alk. ergab ein weisses Pulver ohne Isonitrilreaktion in einer Ausbeute von 2,39 g (75 %).

Chlorgehalt: Einwage 0,2299 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 6,75
Chlor 10,41 %

Polarisation: Einwage 0,1750 g

$$\alpha = -0{,}43^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{-43}{0{,}7000 \cdot 2} = -30{,}46^\circ.$$

15) Versuchsansatz wie bei 14), 2 Stdn. bei 140°, Ausbeute: 2 g (58 %).

Chlorgehalt: Einwage 0,1953 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 11,65
Chlor 21,16 %

Polarisation: Einwage 0,2413 g

$$\alpha = -0{,}38^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{-38}{0{,}9652 \cdot 2} = -19{,}18^\circ.$$

16) 3 g Acetylcellulose, in 90 ccm Lösungsmittel gelöst, wurde mit 0,2 g rotem Phosphor versetzt und dann 2 Stdn. bei 130° chloriert. Aufarbeitung wie in 14), Ausbeute: 2,3 g (60 %) eines weissen in Äther leicht lösl. Pulvers, mit starker Isonitrilreaktion.

Chlorgehalt: Einwage 0,1975 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 22,53
Chlor 40,44 %

Polarisation: Einwage 0,1758 g

$$\alpha = -0,225^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = \frac{-22,5}{0,7032 \cdot 2} = -16,20^{\circ}.$$

Chlorierung der Acetylstärke mit PCl_5.

1) 5 g Acetylstärke, gelöst in 100 ccm Lösungsmittel werden mit 40 g PCl_5 3 ½ Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt: es ist deutliche HCl-Entwicklung zu bemerken. Nach dem Erkalten wird unter guter Kühlung in 80 proz. Alkoh. gegossen, filtriert und mit heissem Alk. gut gewaschen. Gereinigt wird durch Lösen in Aceton und Fällen mit 80 proz. Alkohol. Ausbeute: 5 g (98 %).

Chlorgehalt: Einwage 0,1057 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 0,72
Chlor 2,42 %.

2) 5 g Acetylstärke, 100 ccm Lösungsmittel, 60 g PCl_5, 8 Stdn. bei 130°. Ausbeute: 7 g (97 %). Reinigung durch Lösen in Äther und Fällen mit verd. Alkohol.

Chlorgehalt: Einwage 0,2891 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 25,27
Chlor 43,26 %.

3) 3 g Acetylstärke, 100 ccm Lösungsmittel, 40 g PCl_5, 5 Stdn. bei 135 bis 140°. Ausbeute: 4,2 g (96 %).

Chlorgehalt: Einwage 0,2005 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 25,54
Chlor 45,17 %.

4) 5 g Acetylstärke in 120 ccm Lösungsmittel, 60 g PCl_5, 13 Stdn. bei 135 bis 140°. Ausbeute: 7,4 g (96 %).

Chlorgehalt: Einwage 0,3256 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 48,10
Chlor 53,61 %.

Polarisation: Einwage 1,2360 g in 25 ccm Essigester.

$$\alpha = + 1{,}70^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = \frac{+ 170}{4{,}9440 \cdot 2} = + 68{,}61^{\circ}.$$

5) 5 g Acetylstärke in 120 ccm Lösungsmittel, 60 g PCl_5, 24 Stdn. bei 135 bis 140°.

Chlorgehalt: Einwage 0,2260 g
verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ 33,97
Chlor 53,30 %

Polarisation: Einwage 0,4785 g

$$\alpha = + 2{,}44^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = \frac{+ 244}{1{,}9140 \cdot 2} = + 63{,}67^{\circ}.$$

6) 20 g Acetylstärke in 350 ccm Lösungsmittel, 330 g PCl_5, 19 Stdn. bei 140 bis 145°.

Ausbeute: 29,5 g (96 %).

Chlorgehalt: Einwage 0,1578 g
gef. AgCl 0,3514 g
Chlor 55,47 %

Polarisation: Einwage 0,1748 g

$$\alpha = + 0{,}89^{\circ}$$

$$[\alpha]_D = \frac{+ 89}{0{,}6992 \cdot 2} = + 63{,}93^{\circ}.$$

Versuche zur Verseifung der Tri-trichloracetylstärke.

1) Mit 10 proz. alkohol. Ammoniak. 2 g des Esters werden mit 70 ccm alkohol. NH_3 im Bombenrohr 20 Stdn. auf 100° erhitzt. Der braune Inhalt wird nach dem Abkühlen und Öffnen des Rohres im Vakuum zur Trockne gedampft, mit 10 ccm heissem Wasser ausgelaugt. Beim Erkalten desselben kristallisiert kein Trichloracetamid aus. Der feste Rohrrückstand löst sich leicht in Äther und gibt starke Isonitrilreaktion.

2) Mit alkoholischer Lauge. 2 g Subst. blieben mit 40 ccm 5 proz. alkoh. NaOH 2 1/2 Tage bei 20° stehen und wurden dann noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Substanz war nicht ge-

löst, der Alkohol hatte sich etwas gelb gefärbt. Es wurde abfiltriert und gewaschen. Das Filtrat zeigte starke Chlorionenreaktion. Der Filterrückstand war löslich in Äther und gab starke Isonitrilreaktion.

3) Vergleichende Verseifungsversuche.

a) 0,5 g Acetylstärke werden mit 15 ccm verd. NaOH erwärmt. Es tritt sofort Lösung ein. Ein Teil derselben wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mit einem Tropfen Jod-Jodkalium-Lösung versetzt: Blaufärbung. Der Rest der Lösung wird mit Fehling'schem Reagens versetzt: geringe Abscheidung von Kupferoxydul.

b) 1 g Chloracetylstärke wird mit 25 ccm NaOH über freier Flamme erhitzt und von Zeit zu Zeit auf Chlorabspaltung, Jodfärbung und Reduktionswirkung geprüft. Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Erhitzungsdauer in Min.	Chlorabspaltung +)	Färbung mit J_2, KJ	Abscheidung von Cu_2O	Farbe d. Substanz	
2	keine	keine	keine	weiss	Substanz
15	schwach	"	"	schwachgelb	bleibt
30	"	"	"	"	ungelöst
60	stark	"	"	gelbbraun	

+) Prüfung auf Chlorionen mit salpetersaurer Silbernitratlösung.

4) Mit methylalkoholischer Salzsäure (12 %). 2 g Subst. blieben zunächst mit 40 ccm der methylalkoh.HCl 2 Tage bei 20° in geschlossener Flasche stehen, dann wurde das Ganze 3 Stdn. am Rückfluss unter Feuchtigkeitsausschluss gekocht, schliesslich in ein Bombenrohr gebracht und 65 Stdn. auf 100° erhitzt. Es waren dann im Rohr zwei Schichten entstanden: eine braune alkoh. Lösung und darunter ein brauner Sirup.

Dieser wurde beim Abpressen auf Ton bald fest und erwies sich als wenig verändertes Ausgangsmaterial (löslich in Äther, $[\alpha]_D$ nach einmaligem Umfällen aus Äther $+65,7^\circ$, starke Isonitrilreaktion) in einer Menge von 1 g. Die alkoh. Lösung wurde im Vakuum zur Trockne gedampft. In dem Destillat war durch Einleiten von NH_3 kein Trichloracetamid aufzufinden. Der Rückstand der alkoh. Lösung war teilweise in Äther löslich, gab Isonitrilreaktion, war aber nicht zum Kristallisieren zu bringen.

5) Mit p-Toluolsulfosäure und Alkohol. 2 g Substanz werden mit 4 g p-Toluolsulfosäure und 50 ccm abs. Alkohol 10 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird im Vakuum abdestilliert und in der beschriebenen Weise auf Trichloracetamid geprüft: die Probe fiel negativ aus.

6) 2 g Substanz, 4 g p-Toluolsulfosäure und 50 ccm abs. Alkohol werden im Bombenrohr 9 Stdn. auf 100° erhitzt. Es hat sich dann am Boden des Rohres ein heller Sirup abgeschieden, der beim Pressen auf Ton fest wird (1,2 g, in Äther löslich, mit Isonitrilreaktion, $[\alpha]_D$ nach Umfällen mit Alkohol $+68,15^\circ$). Diese Daten sprechen für wenig verändertes Ausgangsmaterial. Die ursprünglich im Rohr vorhandene alkoholische Lösung wird im Vakuum abdestilliert, das Destillat aufgefangen, NH_3 eingeleitet und nach 5 Stdn. abgedampft: Rückstand ist sehr gering und erweist sich als NH_4Cl.

II. TEIL.

ZUR ACETYLIERUNG DER CELLULOSE.

THEORETISCHER TEIL.

Die Acetylcellulosen haben erst im 20.Jahrhundert ihre grosse Bedeutung erlangt, trotzdem man sie schon sehr lange kannte[1]. Besonders in der Frage des Molekulargewichtes der Cellulose spielen sie wegen ihrer leichten Löslichkeit in Eisessig und Phenol eine grosse Rolle[2]. Noch viel wichtiger für ihre Entwicklung ist ihre technische Bedeutung gewesen[3]. Von den vielen zur Darstellung von Cellulosetriacetat angewandten Verfahren ist wegen seiner Einfachheit, Schnelligkeit und Billigkeit das von LEDERER[4] zuerst genauer ausgearbeitete das wichtigste. LEDERER wandte zur Acetylierung Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure (als Katalysator) an. Dieses Verfahren hat indessen auch wieder gewisse Nachteile, die in der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Cellulose liegen; denn die Schwefelsäure wirkt erstens abbauend, zweitens veresternd. Den Abbau kann man durch genügend vorsichtiges Arbeiten - insbesondere bei tiefer Temperatur - in engen Grenzen halten. Nicht so einfach liegt die Sache bei der nebenher stattfindenden Bildung von Schwefelsäureestern der Cellulose. Nach OST[5] ist es mit

---

1) Geschichtliche Zusammenstellung bei K.HESS, Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter, u. V.HOTTENROTH, Die Kunstseide. Verl.S.Hirzel, Leipzig.
2) siehe E.HEUSER, Lehrbuch der Cellulosechemie u. K.HESS, in dem oben zitierten Werk.
3) vgl. den Artikel „Acetylcellulose" von A.EICHENGRÜN in ULLMANNs Enzyklopädie der technischen Wissenschaften, 1.Bd.
4) D.R.P. 118 538, 120 713, 163 316, 200 916. A.P.N.FRANCHIMONT, B. 12, 1938 (1879); C.r. 92, 1054 (1881), hatte bei seinen Versuchen nur abgebaute Produkte in Händen.
5) H.OST, Z.angew.Ch. 32, 66 (1919).

Hilfe dieses Verfahrens überhaupt nicht möglich vollkommen H_2SO_4-freie Acetate zu bekommen, man kann nur durch vorsichtiges Arbeiten den Gehalt an gebundener Schwefelsäure herabdrücken. Ähnlich wie bei der Nitrierung scheint nach den Versuchen von OST auch der Acetylierung eine Sulfurierung vorauszugehen; die Schwefelsäure wird dann nach und nach durch Essigsäure verdrängt. Die gemischten Ester der Schwefel- und Essigsäure haben unangenehme Eigenschaften: sie zersetzen sich bei längerem Aufbewahren an der Luft und rufen infolge des Auftretens von freier Schwefelsäure eine weitgehende Zerstörung des Cellulosemoleküls hervor[6]. Schneller geht diese Zersetzung bei höherer Temperatur vor sich. Erhitzt man z.B. solche sulfoacetathaltige Acetylcellulosen im Trockenschrank auf 120° (nach OST), so färben sie sich bald braun und schwarz. Zieht man dann mit Wasser aus, so kann man deutlich Schwefelsäure nachweisen.

Man kann indessen die Bildung von Sulfoacetaten vermeiden, wenn man vor der Acetylierung die zwischen Anhydrid und konz. Schwefelsäure stattfindende Reaktion, nämlich die Bildung von Sulfoessigsäure, $HO_3S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, über Acetylschwefelsäure, $CH_3CO \cdot O \cdot SO_3H$, zu Ende gehen lässt[7]. Lässt man das Gemisch 1 bis mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen[+], oder

---

6) Diese Erscheinung kannte man schon früh auch bei der Chardonnetseide (P.HEERMANN, C. 1913, I, 970 u. J.E.BRIGGS, C. 1913 I, 970 u. 1637). P.WEYRICH, C. 1914 I, 1612 suchte die Schwefelsäurereste nachträglich durch Erhitzen mit Natriumacetatlösung zu entfernen. M.EMTAT u. E.VULQUIN berichten über Sulfoacetate in C. 1922 IV, 334.

7) A.P.N.FRANCHIMONT, loc.cit.

+) Die Dauer ist abhängig von dem Mengenverhältnis beider, wie aus der folgenden kinetischen Untersuchung zu ersehen ist.

erwärmt man einige Minuten auf 70 bis 75°, so ist nach dem Zersetzen des Anhydrids mit Wasser keine Schwefelsäure mehr festzustellen: sie ist in Sulfoessigsäure übergegangen. Dieses Sulfoessigsäure-essigsäureanhydrid-Gemisch erwies sich als ausgezeichnetes Acetylierungsmittel für Cellulose[8]. Die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse war auch insofern von Interesse, als sich bei der Durchsicht der Literatur ergab, dass die Wirksamkeit von Sulfoessigsäure (bezw. von Sulfosäuren überhaupt) als Katalysator bei der Acetylierung von Cellulose vielfach bestritten wird, obwohl eine ganze Anzahl solcher Verfahren patentlich geschützt ist[9]. So schreibt K.HESS in J.HOUBENs Methoden der organischen Chemie, 3.Aufl. II, S.663: „Da die Sulfoessigsäure keine acetylierende Wirkung besitzt, so ist bei Acetylierungen bei Gegenwart von Schwefelsäure eine Erwärmung über eine gewisse Grenze zu vermeiden und man soll daher im allgemeinen die Temperatur im Acetylierungsgemisch nicht über 50° steigen lassen. Diese Verhältnisse sind besonders bei der Cellulose eingehend studiert worden." Auch A.EICHENGRÜN (siehe Fussnote 3) ist der gleichen Meinung wie K.HESS. V.HOTTENROTH spricht sich nicht so sehr gegen die Sulfoessigsäure als gegen die Sulfosäuren im allgemeinen aus, deren Wirksamkeit er auf die anhaftende Schwefelsäure zurückführt. Nun ergibt sich aus meinen Versuchen ganz ein-

---

8) Lit. bezüglich anderer Anwendungen siehe bei F.EBEL u. M.W.GOLDBERG, Helv. X 677 (1927).

9) Die Societe anonyme d'Explosifs hat schon 1907 die Verwendung von Sulfoessigsäure patentieren lassen (F.P. 385 180). Die Patente bezüglich anderer Sulfosäuren sowie der patentlich geschützten Katalysatoren überhaupt, siehe bei V.HOTTENROTH u. K.HESS in den erwähnten Werken.

deutig, dass sich die Sulfoessigsäure sehr wohl als Katalysator zur Darstellung von Acetylcellulose verwenden lässt und dass sie gegenüber Schwefelsäure verschiedene Vorzüge aufzuweisen hat. Erstens unterbleibt die Bildung von Sulfoacetaten, zweitens wirkt sie weniger stark abbauend. Die Acetylierung dauert bei Zimmertemperatur wohl etwas länger als bei Verwendung von Schwefelsäure, kann aber wegen der geringen abbauenden Wirkung durch Anwendung höherer Temperaturen etwas beschleunigt werden. Die Sulfoessigsäure braucht nicht isoliert zu werden, sondern kann entweder auf die oben beschriebene Weise in einer Lösung von Acetanhydrid oder aber durch Einleiten von SO_3 in Eisessig dargestellt werden[10]. Die erstgenannte Darstellung ist etwas einfacher. Die Gefahr einer Rückbildung von Schwefelsäure aus Sulfoessigsäure besteht bei der Acetylierung nicht; denn weder beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, noch beim Acetylierungsprozess bei höherer Temperatur (80°) konnte eine derartige Beobachtung gemacht werden. Die Eigenschaften der so gewonnenen Acetate stehen in keiner Weise hinter denen der mit Schwefelsäure gewonnenen zurück. Verglichen wurden Acetylgehalt, $[\alpha]_D$, Löslichkeit, Verhalten beim trockenen Erhitzen, Filmbildung und Viskositäten der Lösungen. Besonderes Gewicht wurde jeweils auf die Prüfung der Präparate in bezug auf Schwefelgehalt gelegt: es erwiesen sich alle als schwefelfrei (Aufschluss von je 0,5 g Substanz mit Natriumsuperoxyd). Die Menge der angewandten Sulfoessigsäure spielt keine ausschlaggebende Rolle, wohl aber die Temperatur. Die obere Grenze scheint bei 80° zu liegen, da die so gewon-

---

10) A.MELSENS, Ann. 52, 276 (1844). Genaueres siehe im experimentellen Teil.

nenen Acetate bereits schlechte Filme, starke Löslichkeit in Aceton und geringere Viskosität der Lösungen zeigen als die bei Zimmertemperatur dargestellten. Die Acetylierung geht bei 40° noch sehr rasch vor sich (3 bis 4 Stdn.). Die einzelnen Versuchsbedingungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

s.	Anhydrid in %+)	H_2SO_4 in%+)	Temp. in Grad	Dauer in Stdn.	H_2SO_4-Gehalt	Verhalten beim Erh. auf 135°	Löslichkeit in $CHCl_3$	Löslichkeit in Aceton	Film aus $C_2H_2Cl_4$
	400	10,5	18	28	Null	unverändert	lösl.	wenig	sehr gut
	"	"	40	3	"	"	"	"	" "
	"	"	60	3/4	"	"	"	"	" "
	"	"	80	1/3	"	"	"	deutl.	brüchig
	500	30	18	28	"	"	"	wenig	sehr gut
	500	20	60	3	"	"	"	"	" "
	800	10	18	22	"	"	"	"	" "
	1200	20	18	22	"	"	"	"	" "
	1200	20	40	3/2	"	"	"	"	" "

+) bezogen auf Cellulose.

Das Erhitzen geschah stets im Trockenkasten auf einem Uhrglas. Bei sehr langer Dauer nahmen die Acetate eine gleichmässige schwach gelbliche Farbe an. Die Erscheinungen der schwefelsäurehaltigen Acetate wurden jedoch nie beobachtet. Die Filme wurden durch Verdunstenlassen der Lösung in Acetylentetrachlorid dargestellt: sie waren alle klar und elastisch. Ihre Güte wurde hauptsächlich an Hand der Zerreißfestigkeit verglichen. Die Lösungen der Acetate in Chloroform sind mit Ausnahme der bei 80° dargestellten alle sehr viskos. Quantitative Messungen wurden jedoch nicht angestellt.

Der Vergleich der so gewonnenen Acetate mit OST'schem Triacetat und guten mit Schwefelsäure dargestellten zeigt, dass sie in keiner Weise hinter diesen zurückstehen. Vor allem lässt sich nach dem Vorausgehenden die Behauptung, dass Sulfoessigsäure als Katalysator ungeeignet wäre, nicht

länger aufrecht erhalten.

Von anderen Sulfosäuren habe ich p-Toluolsulfosäure versucht: auch sie ist dazu geeignet. Man darf somit wohl annehmen, dass die Sulfosäuren im allgemeinen als Katalysator verwendbar sind.

Um einen tieferen Einblick in den Acetylierungsvorgang zu gewinnen, lag es nahe, die Reaktion zwischen Acetanhydrid und Schwefelsäure kinetisch zu verfolgen, ist doch die chemische Kinetik eines unserer besten Hilfsmittel zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen geworden[11]. Der erste Schritt dabei ist zunächst immer die Feststellung der Ordnung der Reaktion. Erst die Kenntnis dieser Verhältnisse schafft uns die Grundlage über den Verlauf einer Reaktion bestimmte Aussagen zu machen, über den uns die Bruttogleichung durchaus nichts sagen kann.

Nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2SO_4 = \begin{matrix} CH_3CO \\ HO_3S \end{matrix}\!\!>\!O + CH_3CO_2H$$

$$\downarrow$$

$$HO_3S\text{-}CH_2\text{-}CO_2H$$

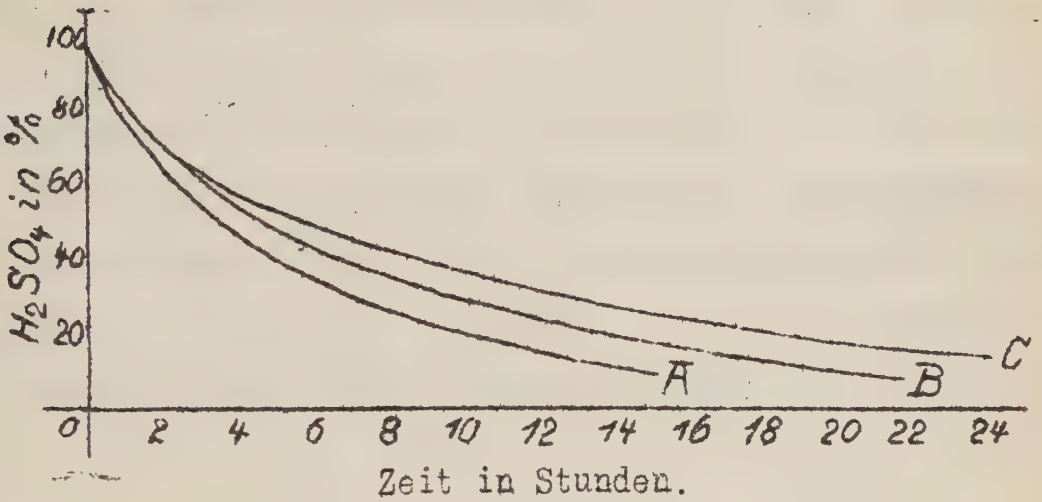
sollte man annehmen, dass die Reaktion bimolekular verläuft. Bei grossem Überschuss von Acetanhydrid müsste sie dann pseudo-monomolekular werden.

Da ich aus Vorversuchen schon gesehen hatte, dass bei ungefähr äquimolaren Mengen die Reaktion ziemlich langsam vor sich geht, bei grossem Überschuss von Anhydrid dagegen schneller, stellte ich die Versuche zunächst in diesem Sinne

---

11) Entwicklung der Lehre von der Kinetik, siehe W.OSTWALD, Verwandtschaftslehre, II.Bd. und W.NERNST, Theoretische Chemie.

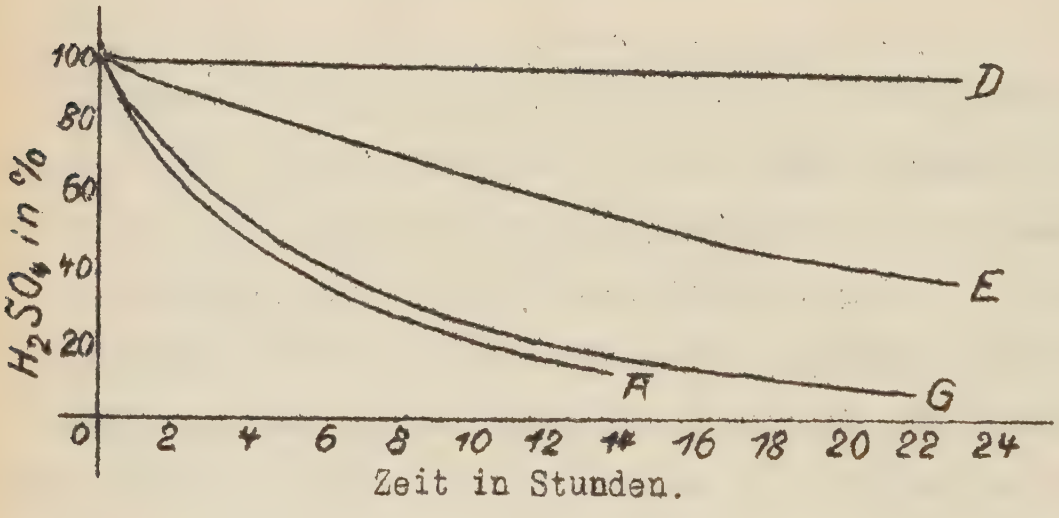
an. 2,2 g konz. Schwefelsäure wurden mit reinem Acetanhydrid auf 100 ccm aufgefüllt, das Ganze bei 20° gehalten und dann in bestimmten Zeitabständen die noch vorhandene Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt. (Kurve A; bei sämtlichen Kurven ist die prozentuale Abnahme der H_2SO_4 gegen die Zeit aufgetragen.)



Im zweiten Versuch wurden auf 100 ccm 3,35 g Schwefelsäure gegeben. Wie man aus Kurve B ersieht, tritt eine bedeutende Verlangsamung der Reaktion ein. Gibt man auf 100 ccm 5,2 g Schwefelsäure, so wird die Geschwindigkeit noch geringer (Kurve C). Diese Tatsache, dass mit Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration die Geschwindigkeit zurückgeht, ist sehr merkwürdig; denn im allgemeinen nimmt nach der Gleichung $dx/dt = k\cdot(a-x)\cdot(b-x)$ ..... der Absolutwert von dx/dt mit der Vermehrung der Konzentration eines Teilnehmers zu. Dass die Geschwindigkeit hier abnimmt, bedeutet nun so viel, als dass die durch Vergrösserung der Schwefelsäurekonzentration bedingte Verminderung der Anhydridkonzentration in ihrer Wirkung weit überwiegt. Das heisst aber, dass das Acetanhydrid mit bedeutend höherer Ordnung in Reaktion tritt als die Schwefelsäure.

Somit kann die Reaktion nicht bimolekular sein, welche Ordnung auch der Schwefelsäure zukommen mag. Es konnte in der Tat mit Hilfe der Formeln $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$ und $k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ keine Konstante berechnet werden.

Da bei der Reaktion Essigsäure entsteht, die den Gang stören konnte, setzte ich in einigen Versuchen von Anfang an etwas Eisessig zu, um eine Änderung in seiner Konzentration zu vermeiden. Doch auch in diesen Versuchen konnte ich keine Konstante berechnen. Die Kurven G, E und D zeigen diese Verhältnisse klar. Im ersten Fall, bei dem zu 100 ccm Gesamtlösung 1 ccm Eisessig gegeben wurde, zeigt sich bereits eine deutliche Verlangsamung, die bei E (10 ccm Eisessig auf 100 ccm Gesamtmischung) schon sehr stark ist. Im Falle D (50 ccm Eisessig) ist die Verzögerung besonders in die Augen springend.



Welcher Art nun der Einfluss des Eisessigs ist, ob er lediglich konzentrationsvermindernd oder ob er sonstwie noch chemisch wirkt, ist auf einfache Art und Weise nicht zu entscheiden.

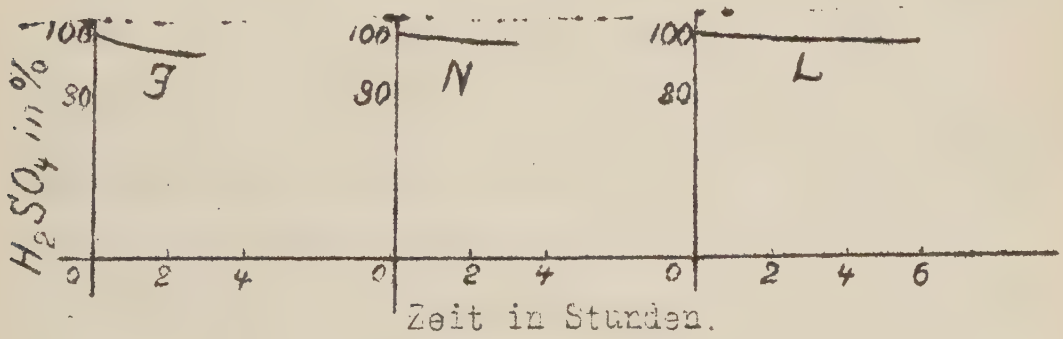
Ich dachte nun daran, wenigstens die Ordnung der Reaktion zu bestimmen. Man führt dies immer dann aus, wenn eine Reaktion in ihrem Verlaufe durch Nebenreaktionen gestört wird,

welche durch die entstandenen neuen Stoffarten hervorgerufen werden können[12]. Diese unerwünschten Nebenreaktionen machen sich am Anfang nur in geringem Maße geltend, so dass dann noch die allgemeine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit v gilt: $v = k \cdot c^n$. Für verschiedene jedoch äquimolare Konzentration gilt dann:

$$n = \frac{\ln v_1 - \ln v_2}{\ln c_1 - \ln c_2}, \quad 12)$$

worin n die Ordnung, v_1 und v_2 die Anfangsgeschwindigkeiten, c_1 und c_2 die Anfangskonzentrationen sind. Die Resultate werden im allgemeinen nicht genau, da man die Geschwindigkeiten nur ungenau bestimmen kann.

Ich versuchte also nach dieser Methode die Ordnung zu bestimmen. Doch es zeigte sich, wie auch schon oben erwähnt, dass bei äquimolaren Mengen von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid die Reaktionsgeschwindigkeit so klein ist, dass man damit nicht rechnen kann; denn die analytischen Fehler sind im Verhältnis zur umgesetzten Menge zu gross (Kurve I). Selbst bei 38° ist die Geschwindigkeit noch nicht genügend gross (Kurven N und L). Ich kam demnach auf diese Weise nicht zum Ziele. Dagegen liess sich



die Ordnung der Schwefelsäure aus den Versuchen A und C berechnen, da hier die Anfangsgeschwindigkeit genügend gross war.

12) van t'HOFF, Etudes de dynamique chimique (1884). Genaueres siehe in den zitierten Werken von OSTWALD u. NERNST.

gross war. Es berechnet sich z.B.

in Vers.A { für t = 0 : 0,2233 Mol H_2SO_4 ; " t = 15 Min.: 0,2002 " " ; " t = 30 " : 0,1888 " " } x_1 = 0,0231 Mol, x_2 = 0,0114 "

Daraus folgt $v_1 = \frac{0,0231}{15} = 0,00154$ Mol/Min.

$v_2 \quad \frac{0,0114}{15} = 0,00076$ Mol/Min.

Es gilt für Vers. C { für t = 0 : 0,5322 Mol H_2SO_4 ; " t = 15 Min.: 0,4770 " " ; " t = 30 " : 0,4553 " " } x_1' = 0,0552 Mol, x_2' = 0,0217 "

Daraus folgt $v_1' = \frac{0,0552}{15} = 0,00368$ Mol/Min.

$v_2' = \frac{0,0217}{15} = 0,00146$ Mol/Min.

Die molaren Anfangskonzentrationen der beiden Versuche A und C stehen im Verhältnis $\frac{0,5322}{0,2233} = 2,38$ und $\frac{0,4770}{0,2002} = 2,38$.

Vergleicht man nun die entsprechenden Anfangsgeschwindigkeiten v_1 und v_1', sowie v_2 und v_2', so ergibt sich

für $\frac{v_1'}{v_1} = \frac{0,00368}{0,00154} = 2,39$ und $\frac{v_2'}{v_2} = \frac{0,00146}{0,00076} = 2,42$,

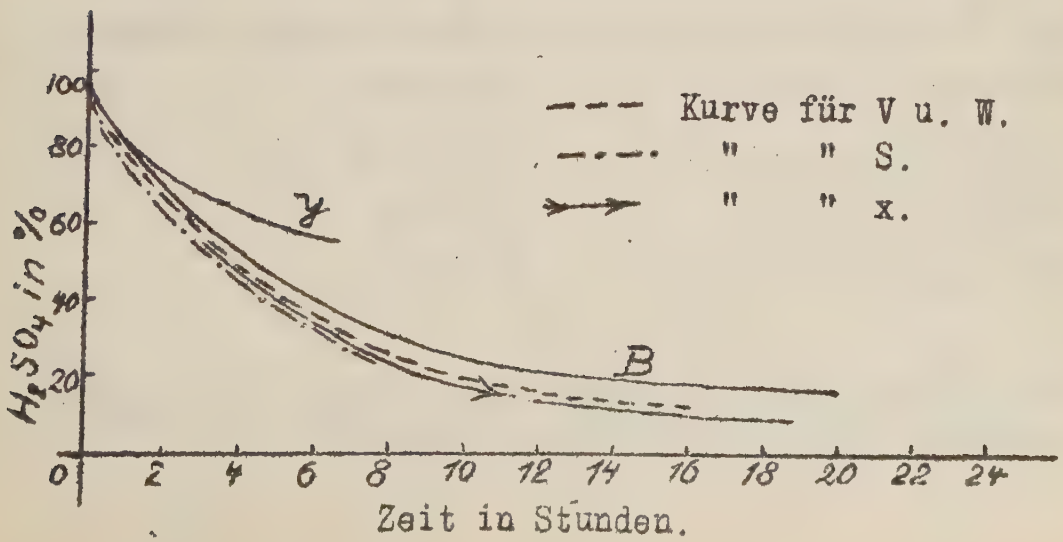
d.h. die Geschwindigkeiten stehen im gleichen Verhältnis wie die Konzentrationen, oder mit andern Worten: die Schwefelsäure geht mit erster Ordnung in die Reaktion ein.

Die kinetische Untersuchung zeigt also, dass die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Acetanhydrid nicht einfacher Natur ist. Vielleicht findet eine Anlagerung des Anhydrids an Sulfoessigsäure oder die Bildung einer Acetyl-sulfoessigsäure statt, wie es W.SCHNEIDER vermutet[13].

13(B. 55, 1895 (1922) (Fussnote).

Für die Acetylierung der Cellulose ergibt sich aus Kurve D, dass in dem Acetylierungsgemisch die Bildung von Sulfoessigsäure nicht in grösserem Maße stattfindet.

Ich prüfte weiterhin die katalytische Beeinflussung der Sulfoessigsäurebildung durch Spuren von Metallsalzen. Die Untersuchung hat Folgendes ergeben: zugefügte Spuren von Ferrisulfat, Kupferacetat und Zinkchlorid sind ohne nennenswerten Einfluss. Die Kurven fallen praktisch mit B zusammen, die als Bezugskurve gewählt wurde, indem alle Katalysenversuche mit den bei B angewandten Konzentrationen ausgeführt wurden. Mercuriacetat, Thoriumnitrat, Uranylacetat und Aluminiumchlorid beschleunigen allem Anschein nach die Reaktion etwas, da alle entsprechenden Kurven unter B fallen. Mercuriacetat wirkt am stärksten. Leitet man in das Essigsäureanhydrid vor Zugabe der Schwefelsäure etwas trockenen Chlorwasserstoff, so wird die Reaktion stark verzögert. (Zu bemerken ist, dass alle Metallsalze in wasserfreiem Zustand verwendet wurden und fast vollkommen gelöst waren, so dass nur Katalyse in homogener Phase in Frage kommt.)



EXPERIMENTELLER TEIL.

Acetylierungen mit Sulfoessigsäure als Katalysator.

Zur Darstellung von Sulfoessigsäure in einer Lösung von Acetanhydrid verfuhr ich so: zu 40 g reinem Acetanhydrid gab ich 1 g konz. H_2SO_4 und erwärmte 15 Min. auf dem Drahtnetz auf 70°. Nach dem Abkühlen wurden einige Tropfen davon mit dest. Wasser zersetzt, verd. Salzsäure und Bariumchloridlösung zugegeben: es fiel kein Bariumsulfat aus. (Man muss bei dem Erwärmen darauf achten, dass die Temp. nicht zu hoch steigt, da sich das Anhydrid sonst sofort braun färbt.)

Versuch p: Zu diesem Gemisch gab ich dann 40 g Eisessig und 10 g trockene Watte, knetete mit einem Glasstab durch und liess bei 18° stehen. Nach 3 Stdn. zeigte sich noch keine Veränderung an den Fasern, nach 20 Stdn. waren sie jedoch schon stark verquollen und nach 28 Stdn. war eine hochviskose Masse entstanden. Es wurde mit viel Eisessig verdünnt, filtriert (durch eine Leinenfilter) und mit Wasser gefällt. Nach Filtrieren und Waschen mit heissem Wasser wurde mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Trockenschrank bei 70° getrocknet: man erhält so weisse Flocken. Trocknet man das wasserhaltige Präparat direkt bei Temp. über 100°, so bekommt man ein körniges, schwach gelbes Präparat. Ausbeute: 14,2 g (98,5%).

Acetylbestimmung: Einwage	0,6250 g +)
verbr. ccm n/5 NaOH	34,34
Acetyl ($-COCH_3$)	43,95 %
für $C_6H_7O_5(COCH_3)_3$ ber.:	44,79 %.

+) nach K.FREUDENBERG (Fußnote 25, I.Teil). Die Gesamtdauer der Verseifung betrug 4 Stunden.

Versuch o: 2 g Watte wurden in 8,4 g Acetanhydrid, das die 0,2 g Schwefelsäure entsprechende Menge Sulfoessigsäure enthielt, eingetragen und dann noch 8 g Eisessig zugefügt. Das Ganze befand sich in einem grossen weiten Reagensglas und wurde, mit einem Kork verschlossen, in einem Becherglas auf 40° erhitzt. Schon nach 1 Std. war starke Verbreiung eingetreten und nach 3 Stdn. war ein klarer, schwach gelblicher Sirup entstanden, der nun mit Eisessig verdünnt und wie oben aufgearbeitet wurde. Ausbeute: 3,5 g (97,5 %).

Acetylbest.: Einwage	0,3544 g
verbr. ccm n/5 NaOH	18,85
Acetyl	42,85 % .

Versuch n: Mengen wie bei o, Temp. 60°, Dauer 45 Min., Ausbeute 3,4 g (94,5 %).

Acetylbest.: Einwage	0,4195 g
verbr. ccm n/5 NaOH	23,97
Acetyl	45,71 % .

Versuch m: Mengen wie bei o, Temp. 80°, Dauer 20 Min., Ausbeute 3,3 g (91,6 %).

Acetylbest.: Einwage	0,5126 g
verbr. ccm n/5 NaOH	28,16
Acetyl	43,95 % .

Zur Darstellung der Sulfoessigsäure aus Eisessig und SO_3 verfährt man so: man entwickelt das SO_3 aus 66 proz. Oleum durch Erwärmen auf 70 bis 80° und leitet es durch ein Glasrohr über trockenen, eisgekühlten Eisessig, der sich zweckmässig in einem oben eng zulaufenden Erlenmeyer befindet. Anfangs entweichen starke Nebel, die sich jedoch ebenfalls im Eisessig lösen, dann geht flüssiges SO_3 über. Man lässt unter kräftigem Schütteln langsam eintropfen, ohne jedoch die Mündung des Glasrohres zu benetzen, da sich dort sonst eine heftige Reaktion unter Braunfärbung vollzieht. Wenn sich

festes SO_3 am Glasrohr ansetzt, löst man es mit einem trockenen Glasstab ab, um ein Verstopfen des Rohres zu verhindern. Nach dem Einleiten lässt man einige Stunden bei Zimmertemp. stehen und erwärmt zur Vollendung der Reaktion ½ Std. auf 90 bis 95°: dann ist die Schwefelsäurereaktion verschwunden. Die Lösung färbt sich dabei mehr oder minder stark braun. Sie kann durch Tierkohle ziemlich entfärbt werden. Erwärmen scheint notwendig zu sein; denn selbst nach 10-tägigem Stehen einer solchen Lösung bei 18° ist die Schwefelsäurereaktion noch nicht verschwunden. Um wirklich trockenen Eisessig zu haben, setzt man ihm am besten von Anfang an einige Prozente Acetanhydrid zu (bis 15 %), erwärmt auf 90° bis 100° und kühlt ab, um dann erst das SO_3 einzuleiten. Zu viel Anhydrid darf man nicht zusetzen, da das SO_3 sonst zu heftig unter Braunfärbung reagiert.

Beispiel: In ein eisgekühltes Gemisch von 60 g Essigsäure und 10 g Acetanhydrid wurden 3 g SO_3 in der oben beschriebenen Weise eingeleitet. Dann liess ich 12 Stdn. bei 18° stehen, erwärmte ½ Std. auf 95°, gab nach dem Abkühlen etwas Tierkohle zu, filtrierte ab und versetzte mit 50 g Anhydrid. Das schwach gelbgefärbte Acetylierungsgemisch war somit gebrauchsfertig.

Versuch q. In 20 g des oben dargestellten Gemisches wurden 2 g Watte eingetragen. Nach dem Durchkneten mit einem Glasstab liess ich bei 18° stehen, bis eine klare, viskose Masse entstanden war (28 Stdn.). Dann wurde wie gewöhnlich mit Eisessig verdünnt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 3,5 g (97,5 %).

Acetylbest.:	Einwage	0,4250 g
verbr. ccm n/5 NaOH		21,90
Acetyl		44,32 %.

Versuch i. Gleiche Mengen wie bei q. Temp. 60°, Dauer 3 Stdn., Ausbeute: 3,5 g (97,5 %).

Acetylbest.:	Einwage	0,3385 g
verbr. ccm n/5 NaCl		18,60
Acetyl		43,95 % .

Versuch c. 2 g Watte, 16 g Acetanhydrid, 10 g Eisessig (die 0,2 g H_2SO_4 entspr. Menge Sulfoessigsäure enthaltend). Temp. 18°, Dauer 22 Stdn., Ausbeute 3,4 g (94,5%).

Versuch a. 2 g Watte, 24 g Acetanhydrid, 10 g Eisessig, der die 0,4 g H_2SO_4 entspr. Menge Sulfoessigsäure enthält. Temp. 18°, Dauer 22 Stdn., Ausbeute 3,5 g (97,5 %).

Versuch e. Mengen wie bei a. Temp. 40°, Dauer 3 ½ Stdn., Ausbeute 3,4 g (94,5 %).

Acetylbest.:	Einwage	0,5218 g
verbr. ccm n/5 NaOH		29,62
Acetyl		45,41 % .

Kinetik.

Käufliches reines Acetanhydrid wurde über Calciumcarbonat destilliert und nochmals rektifiziert. Als Essigsäure wurde Eisessig „Kahlbaum" verwandt, die H_2SO_4 war rein „Zur Analyse". Die Versuchstemp. betrug 20° ±0,1° bezw. 38° ± 1°C. Der Fortschritt der Reaktion wurde durch gravimetrische Bestimmung der noch als freie bezw. als Acetylschwefelsäure vorhandenen H_2SO_4 gemessen. Die Differenz zwischen ursprünglich vorhandener und später bestimmter Schwefelsäure ergab dann die Menge der gebildeten Sulfoessigsäure. Da das Bariumsalz derselben in Wasser leicht löslich ist und auch nach längerem Kochen mit verd. Salzsäure kein Bariumsulfat abscheidet, konnten sich auf diese Weise keine analytischen Fehler einschleichen. Die Acetylschwefelsäure als gemischtes Anhydrid setzt sich dagegen rasch mit Wasser um unter Rückbildung der freien Säuren, so dass die so gebundene H_2SO_4 quantitativ gefasst werden kann.

In den meisten Fällen verfuhr ich folgendermassen: Ich wog zunächst die Schwefelsäure in 100 ccm-Meßkölbchen und gab dann unter äusserer Kühlung und Schütteln rasch

einen grösseren Überschuss von Acetanhydrid zu. (Die Kühlung soll so sein, dass beim Zusammengeben der beiden Reaktionsteilnehmer die Versuchstemp. möglichst erreicht wird. Man vermeidet auf diese Weise unliebsame Störungen infolge auftretender Reaktionswärme.) Dann brachte ich das Kölbchen in den Thermostaten, wartete einige Minuten und füllte dann mit Anhydrid bis zur Marke auf. Nach Durchschütteln wurde rasch nochmals gewogen (zur Bestimmung des Anhydrids) und wieder in den Thermostaten gebracht. Zum Abstoppen wurden jeweils 10 ccm herauspipettiert und unter kräftigem Rühren in heisses, HCl-haltiges Wasser fliessen lassen. Das Anhydrid zersetzte sich spontan, sobald es mit dem Wasser in Berührung kam[+]. Die Bestimmung der Schwefelsäure geschah dann gravimetrisch in der üblichen Weise. Das gefällte Bariumsulfat wurde in einen Goochtiegel aus Jenaer Glas gebracht, gewaschen und bei 135° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet[++].

Bei den Versuchen mit Zusatz von Eisessig wurde zuerst die Schwefelsäure, dann der Eisessig eingewogen und dann unter den oben erwähnten Vorsichtsmaßregeln das Anhydrid zugegeben und gewogen. Auf diese Weise konnte ich die Mengen der drei Komponenten einfach bestimmen.

[+]) Ich habe in einigen Versuchen nachgeprüft, ob nicht durch Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit infolge Erwärmung des Anhydrids vor der Zersetzung analytische Fehler entstehen könnten. Es ergab sich Unabhängigkeit der gefundenen Werte von der Temp. des Zersetzungswassers, wenn man kräftig rührt. Übrigens ergibt sich aus den Kurven I und L, dass der Temperaturkoeffizient klein ist.

[++]) Das Benzidin-Verfahren von F.RASCHIG (siehe TREADWELL, Lehrbuch der analyt.Chem., II.Bd.) schien mir nicht wesentlich schneller zu gehen; denn man muss das Benzidinsulfat abfiltrieren, waschen, quantitativ in ein Gefäss bringen und dann titrieren. Vor allem macht das Filtrieren meistens grosse Schwierigkeiten, da der Niederschlag gern zusammenbäckt und dadurch fast undurchlässig wird. - Benützt man bei dem Bariumsulfat-Verfahren mehrere Gooch-Tiegel, so geht es leidlich schnell.

Besondere Vorsicht erforderte das Mischen wegen der grossen Menge Schwefelsäure in den Versuchen I, N und L. Hier erfuhr auch die oben erwähnte Stoppmethode eine Änderung. Infolge der hohen Konzentration kann man die gesamte in 5 oder 10 ccm enthaltene Schwefelsäure nicht direkt bestimmen. Ich verfuhr dann so, dass ich die herauspipettierte Menge in einem 100 ccm-Kölbchen mit Wasser zersetzte, bis zur Marke auffüllte, dann 20 ccm herauspipettierte und bestimmte. Die Methode ist mit beträchtlichen Fehlern behaftet.

Da alle Versuche in der gleichen Weise ausgeführt wurden, erübrigt sich eine Einzelbeschreibung. Die Daten sind aus den folgenden Tabellen ersichtlich.

Versuch	H_2SO_4 in Gramm +)	Acetanhydrid in Gramm +)	Eisessig in Gramm +)	Temp. in Grad	Katalysator	Ende der Reaktion (ungefähr)
A	2,1880	106,20	-	20	-	nach 28 Stdn.
B	3,3509	105,54	-	20	-	" 3 Tgn.
C	5,2192	104,45	-	20	-	" 4 ½ Tgn.
D	1,9628	52,60	52,65	20	-	" 10 Wchn. noch nicht erreicht
E	2,6886	95,18	10,53	20	-	n.10 Tgn. noch nicht erreicht
G	2,1323	105,18	1,05	20	-	nach 50 Stdn.
I	38,2704	44,41	40,89	20	-	nach Monaten noch nicht erreicht
L	36,4800	40,82	40,44	38	-	" "
N	60,3240	62,84	9,11	38	-	" "
N'	55,7410	58,44	16,58	38	-	" "
O	3,3263	105,56	-	20	Ferrisulfat	nach 3 Tagen
P	3,4497	105,48	-	20	Kupferacetat	" 3 "
Q	3,4727	105,46	-	20	Zinkchlorid	" 3 "
S	3,4336	105,49	-	20	Merkuriacetat	" 3 "
V	3,4250	105,49	-	20	Uranylacetat	" 3 "
W	3,4580	105,47	-	20	Thoriumnitrat	" 3 "
X	3,4251	105,49	-	20	Aluminiumchlorid	" 3 "
Y	3,5052	105,44	-	20	HCl-Gas	" 2 Wochen

+) in 100 ccm Gesamtlösung.

Tabellen für die Abnahme der H_2SO_4 in den einzelnen Versuchen

Versuch	t+)	0	¼	½	1½	3½	7	14			
A	$BaSO_4$	-	469,8	439,9	371,1	268	155,9	61,8			
	H_2SO_4	100	90,94	84,56	71,25	51,45	29,92	11,89			
	t	0	⅓	1	3½	7½	12½	21½	26¼		
B	$BaSO_4$	-	716,0	652,7	468,4	254,3	173,8	70,2	43,9		
	H_2SO_4	100	89,76	81,25	58,31	31,66	21,80	8,74	5,59		
	t	0	⅓	3/4	1½	3	6	9½	14	23	31
C	$BaSO_4$	-	1112,3	1034,1	940,9	780,8	616,6	468,1	335,4	180,9	111
	H_2SO_4	100	89,52	83,23	75,73	62,85	49,63	37,68	26,96	14,56	8
	t	0	½	1	2½	5½	10	23			
D	$BaSO_4$	-	444,6	444,4	441,8	440,2	431,2	416,1			
	H_2SO_4	100	95,14	95,10	94,45	94,20	92,32	89,05			
	t	0	½	1	2	3½	7	10	14½	24	32
E	$BaSO_4$	-	601,4	586,2	561,1	534,2	463,7	406,2	304,9	228,5	167
	H_2SO_4	100	93,97	91,59	87,66	83,47	72,45	63,47	47,64	35,71	26
	t	0	½	1	2	4	7	12	24		
G	$BaSO_4$	-	435,4	408,1	357,4	264,2	177,3	89,9	19,6		
	H_2SO_4	100	85,79	80,42	70,42	52,14	34,94	17,71	3,86		
	t	0	½	1	1½	2 ½					
I	$BaSO_4$	-	891,4	862,7	861,8	853,7					
	H_2SO_4	100	97,84	94,69	94,66	93,70					

+) t = Zeit in Stunden; gef. $BaSO_4$ in mg;
H_2SO_4 in %.

Vers.	t	0	½	1½			0	2	6 ½10
N	$BaSO_4$	663,4	655,9	649,7		S	858,4	548,9	266,7
	H_2SO_4	100	98,87	97,93			100	63,95	31,07
	t	0	½	1	1 ½	3			
L	$BaSO_4$	-	885,9	880,4	882,5	879,1			
	H_2SO_4	100	99,93	99,31	99,55	99,16			
	t	0	½	1¼	2 3/4	5⅓	8 2/3		
O	$BaSO_4$	-	693,2	618,7	499,1	368,2	248,4		
	H_2SO_4	100	87,55	78,06	63,03	46,50	31,37		
	t	0	½	1	2 ½10	3½	6	9¼	
P	$BaSO_4$	-	732,2	675,1	569,2	466,6	336,2	237,6	
	H_2SO_4	100	89,16	82,21	69,31	56,82	40,94	28,93	
	t	0	½	1	2	3½	6	12	
Q	$BaSO_4$	-	726,3	671,7	583,1	470,0	340,1	178,2	
	H_2SO_4	100	87,86	81,26	70,54	56,86	41,14	21,56	
	t	0	1	2½	5	8			
V	$BaSO_4$	-	639,1	538,4	339,2	231,3			
	H_2SO_4	100	78,41	66,04	41,60	28,36			
	t	0	1 2/3	4	6⅒	15⅒			
W	$BaSO_4$	-	584,8	412,9	300,3	102,4			
	H_2SO_4	100	71,05	50,16	36,48	12,44			
	t	0	½	1 ½	3	5	10	19	
X	$BaSO_4$	-	744,7	606,3	485,3	321,2	185,4	771,1	
	H_2SO_4	100	91,34	74,36	59,52	39,46	22,74	8,72	
	t	0	2	5 3/4					
Y	$BaSO_4$	876,3	671,4	514,4					
	H_2SO_4	100	76,62	58,70					

LEBENSLAUF.

Ich wurde am 2. September 1904 zu Ilbesheim bei Landau (Pfalz) geboren, wo ich die Volksschule bis August 1915 besuchte. Von diesem Zeitpunkt an bis Ostern 1921 war ich Zögling der Realschule in Landau. Dann besuchte ich die Kreisoberrealschule Kaiserslautern, an der ich im März 1924 die Reifeprüfung bestand. Von Mai 1924 bis Januar 1927 oblag ich dem Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München. Im Januar 1926 legte ich das erste, im Januar 1927 das zweite Verbandsexamen ab. Im Februar 1927 begann ich meine Dissertation, die ich im August 1928 beendete.